



Evaluation par nanoindentation des propriétés mécaniques locales d'alliages de titane superélastiques et à mémoire de forme

Cécile Fizanne

► To cite this version:

Cécile Fizanne. Evaluation par nanoindentation des propriétés mécaniques locales d'alliages de titane superélastiques et à mémoire de forme. Matériaux. INSA de Rennes, 2014. Français. NNT : 2014ISAR0005 . tel-01127331

HAL Id: tel-01127331

<https://theses.hal.science/tel-01127331>

Submitted on 7 Mar 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE INSA Rennes
sous le sceau de l'Université européenne de Bretagne
pour obtenir le titre de
DOCTEUR DE L'INSA DE RENNES
Spécialité : Sciences des Matériaux

présentée par
Cécile Fizanne-Michel

ECOLE DOCTORALE : SDLM
LABORATOIRE : ISCR/CM

**Evaluation par
nanoindentation des
propriétés mécaniques
locales d'alliages de titane
superélastiques et à
mémoire de forme**

Thèse soutenue le 07.11.2014
devant le jury composé de :

Franck Tancret

Professeur des Universités – Polytech Nantes / *Président*

Vincent Kéryvin

Professeur des Universités – Université de Bretagne Sud / *Rapporteur*

Eric Le Bourhis

Professeur des Universités – Université de Poitiers / *Rapporteur*

Gérard Mauvoisin

Maître de Conférences – Université de Rennes 1 / *Examineur*

Marilyne Cornen

Maître de Conférences – INSA de Rennes / *Co-encadrante de Thèse*

Thierry Gloriant

Professeur des Universités – INSA de Rennes / *Directeur de Thèse*

Evaluation par nanoindentation des propriétés mécaniques locales d'alliages de titane superélastiques et à mémoire de forme

Cécile Fizanne-Michel



En partenariat avec



Remerciements

C'est à l'issue de ces trois années de thèse passées au sein de l'équipe Chimie Métallurgie de l'INSA de Rennes, appartenant à l'unité mixte de recherche de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes, que s'achèvent mes travaux de recherche. Ce mémoire est l'aboutissement d'un travail mené sous la direction de *Thierry Gloriant* et *Marilyne Cornen*.

J'exprime toute ma gratitude envers Monsieur *Franck Tancret*, pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. J'aimerais également remercier mes deux rapporteurs, Messieurs *Vincent Kéryvin* et *Eric Le Bourhis*, ainsi que Monsieur *Gérard Mauvoisin*, examinateur dans mon jury de thèse, pour leurs analyses pertinentes et approfondies de mon travail.

Puisqu'une thèse ne s'accomplit pas seule, je voudrais remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce projet de longue haleine.

Je remercie tout d'abord mon directeur de thèse, *Thierry Gloriant*, pour m'avoir accordé sa confiance et toute sa compétence avec une grande générosité tout au long de cette thèse, mais aussi pour l'intérêt et l'aide apportés à ce projet, et pour ses relectures critiques de ce mémoire.

Je souhaiterais maintenant témoigner toute ma reconnaissance et mon amitié envers mon encadrante, *Marilyne Cornen*, qui m'a guidée dans ce travail avec ses expériences, ses compétences scientifiques et ses précieux conseils tout en me laissant une grande autonomie. Je la remercie également d'un point de vue plus personnel pour sa bonne humeur, sa gentillesse, mais surtout pour son humour. Je retiendrai nos longues discussions plus ou moins scientifiques dans son accueillant bureau fleuri senteur chocolat ou confiture au fil des saisons.

Un grand merci à *Philippe Castany*, qui m'a encadrée de manière épisodique, et qui s'est montré d'une grande aide le moment venu sur des sujets très spécifiques. Je le remercie aussi pour les nombreuses discussions fructueuses que nous avons eues ainsi que pour sa contribution à la correction de ce mémoire.

J'exprime ma gratitude à toutes les personnes du Centre de Microscopie Electronique à Balayage et MicroAnalyse (CMEBA) de l'université de rennes 1, avec qui j'ai eu l'occasion

de collaborer. Je pense plus particulièrement à *Isabelle Péron*, qui m'a été d'une grande aide dans la réalisation des cartographies EBSD. Je tiens également à la remercier pour sa passion à transmettre son savoir et son intérêt pour ce sujet d'étude.

Je salue également toute l'équipe du centre commun de mécanique (CCM) pour leur travail lors de la réalisation des éprouvettes de traction, et un petit clin d'œil à la nouvelle directrice du CCM, *Afia Kouadri-Henni*, pour la découverte du soudage et les nombreuses discussions dans les couloirs du bâtiment 11, qui m'apporteront beaucoup pour la suite.

Des remerciements tout aussi chaleureux vont à toutes les personnes de la bibliothèque de l'INSA pour leur disponibilité et leur efficacité, et qui m'ont été d'une aide précieuse dans l'acquisition de publications et de livres.

Je tiens aussi à remercier *Annie Guillou*, *Isabelle Thibon*, et *Marilyne Cornen* pour leur aide lors de mon initiation à l'enseignement des travaux pratiques de métallurgie. Ainsi que les techniciens de TP, *Julien* et *Mickael*, pour leurs conseils, leurs nombreux sauvetages, et surtout pour avoir égayé toutes ces heures dans cette salle des « hauts-fourneaux ».

Je remercie également *Aurore Gouin* pour l'aide qu'elle apporte à l'ensemble des doctorants de l'INSA, pour sa disponibilité, son efficacité, et son aide dans les dédales administratifs.

Merci au personnel technique, *Denis* et *Sandrine*, et administratif, *Nadine*, de l'équipe de Chimie Métallurgie qui ont permis de réaliser ce travail dans un cadre idéal et qui ont contribué au bon déroulement de cette thèse.

Un grand merci à Henri Francillette, super collègue du bureau d'en face, pour avoir été aux côtés des doctorants toutes ces soirées, nous permettant de terminer nos manipulations tardives.

J'ai été heureuse de faire de belles rencontres lors de l'organisation des différentes journées des doctorants (JDD de l'UMR et MMS), ainsi que lors des conseils scientifiques de l'INSA et des conseils d'unité de l'UMR 6226.

Cette thèse n'aurait pas été aussi plaisante sans la présence de tous mes collègues doctorants, travailler dans une bonne ambiance c'est une chance, mais quand ça devient des amis, c'est encore mieux !

Petit clin d'œil aux doctorants de la première heure, *Andry*, *Emmanuel* et *Mathieu*, qui ont contribué à mes premiers pas de thésarde.

Un grand merci à mes collègues du bureau 27, pour l'ambiance de travail à la fois studieuse et sympathique, avec qui j'ai partagé les bons et les mauvais moments, et surtout beaucoup de café, de thé et de chocolat. A ma petite *Yang*, difficile de te remercier en une seule phrase pour tout ce que tu m'as apporté pendant ces 3 années mais ce que je sais c'est que tu vas beaucoup me manquer. Je repense à toutes nos discussions mi français mi anglais, à tous nos fou-rires, je te souhaite le meilleur pour la suite. *Jennifer*, alliée de la première heure, rayon de soleil de toutes ces journées (soirées..) passées au labo, je me souviendrai aussi d'elle pour ses arrêts périodiques du tabac, nos heures de commérages et ses essentiels conseils nutritionnels. *Yvan*, courageux dentiste polisseur d'éprouvette, je retiendrai nos débats au coin de la polisseuse, bercés par le son de la tronçonneuse. Bienvenue à la petite dernière qui vient de nous rejoindre, *Lorène*, petite coccinelle deviendra grande (ou pour certaine très vite vide... !).

Je souhaite aussi remercier tout particulièrement *Amélie*, pour le temps qu'elle m'a consacré, tous ses conseils, son aide et son soutien qui y sont pour beaucoup dans la réussite de cette « happy end ».

Je ne peux évidemment pas oublier mes collègues et amis des bureaux voisins : *Mario*, *Thomas*, *Eric*, *Johal*, *Ludovic*, *Rémy*, *Liva*, et *Mohamad*, je les remercie pour leurs conseils avisés et surtout pour tous les bons moments passés ensemble.

Grâce à toutes ces personnes, ces années de thèse resteront toujours associées à une période très agréable et enrichissante de ma vie.

Enfin mes derniers remerciements vont à tous mes proches, ma famille et ma belle-famille, et plus particulièrement à mes parents pour leur soutien constant tout au long de mes études et en dehors, et qui m'ont toujours poussée à donner le meilleur de moi-même. Tout ça c'est aussi grâce à vous.

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Généralités sur le titane et ses alliages.....	5
1. Introduction.....	7
2. Le titane pur	8
2.1. Structure et formes allotropiques	8
2.2. Transformation allotropique	10
3. Les alliages de titane	12
3.1. Influence des éléments d'addition	13
3.2. Classification des alliages de titane	16
3.2.1. Les alliages de type α	17
3.2.2. Les alliages de type $\beta + \alpha$	18
3.2.3. Les alliages de type β	19
4. Les phases métastables des alliages de titane	20
4.1. Les phases ω : ω_{ath} et ω_{iso}	21
4.2. La phase β'	25
4.3. Les phases martensitiques : α' et α''	25
5. Comportement thermomécanique lié à la transformation martensitique	27
5.1. Transformation martensitique	27
5.2. L'effet superélastique	32
5.3. L'effet mémoire de forme	34
5.3.1. Simple sens.....	34
5.3.2. Double sens ou éducation	35
5.4. L'effet caoutchoutique, l'effet amortissant	36
6. Mécanismes de déformation dans les alliages de titane	37
6.1. Elasticité.....	37
6.2. Plasticité.....	38
7. Présentation des alliages de titane de l'étude	40
7.1. Titane pur commercial (CP-Ti ou T40)	40
7.2. Ti-Nb	41
7.3. Nitinol® (NiTi)	46
Références bibliographiques.....	49

Chapitre 2 : Les techniques expérimentales 57

1.	Elaboration et traitements thermomécaniques	59
1.1.	Four à induction en semi-lévitation magnétique	59
1.2.	Traitements thermomécaniques	61
2.	Mise en forme et préparation de surface	64
2.1.	Découpe et enrobage	64
2.2.	Pré-polissage mécanique.....	65
2.3.	Polissage de finition	65
2.4.	Révélation de la microstructure	66
3.	Caractérisation structurale.....	67
3.1.	Microscopies.....	67
3.1.1.	Microscopie optique	67
3.1.2.	Microscopie électronique à balayage	67
3.1.3.	Microscopie à force atomique	69
3.2.	Analyse microstructurale et chimique	70
3.2.1.	Diffraction des rayons X	70
3.2.2.	La spectrométrie à sélection d'énergie (EDS)	72
3.2.3.	Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD).....	74
4.	Caractérisation mécanique	77
4.1.	Essais de traction conventionnels et cycliques	77
4.2.	Indentation	78
4.2.1.	Test de microdureté	79
4.2.2.	Nanoindentation	80
	Références bibliographiques	86

Chapitre 3 : Détermination des figures inverses de pôles en module d'Young (EIPF) et en dureté (HIPF) par couplage des techniques de nanoindentation et d'EBSD..... 89

1.	Introduction.....	91
2.	Protocole expérimental et caractérisations préliminaires.....	92
3.	Mise en place du protocole de nanoindentation.....	96
3.1.	L'effet de taille (ISE : Indentation Size Effect)	96
3.2.	Prise en compte du fluage	99
4.	Méthodologie de mise en forme des résultats : EIPF et HIPF.....	101
5.	Résultats.....	102

5.1.	Titane pur commercial (CP-Ti)	102
5.1.1.	Propriétés mécaniques à l'échelle micrométrique	102
5.1.2.	Propriétés mécaniques à l'échelle submicrométrique	103
5.1.2.a.	Figures inverses de pôles en module (EIPF)	103
5.1.2.b.	Figures inverses de pôles en dureté (HIPF)	104
5.1.3.	Discussion	105
5.2.	Alliages de titane-niobium : Ti-27Nb et Ti-30Nb	108
5.2.1.	Propriétés mécaniques à l'échelle micrométrique	108
5.2.2.	Propriétés mécaniques à l'échelle submicrométrique	109
5.2.2.a.	Figures inverses de pôles en module (EIPF)	109
5.2.2.b.	Figures inverses de pôles en dureté (HIPF)	110
5.2.3.	Discussion	111
6.	Conclusion	114
	Références bibliographiques	116
 Chapitre 4 : Etude de la superélasticité à l'échelle sub-micrométrique.....		119
1.	Introduction.....	121
2.	Protocole expérimental et caractérisations préliminaires.....	121
3.	Mesure de la superélasticité	123
3.1.	A partir des courbes de traction	123
3.2.	A partir des courbes de nanoindentation	126
3.2.1.	Méthode conventionnelle : η_h et η_w	126
3.2.2.	Nouvelle approche : η_{hse} et η_{wse}	129
4.	Résultats	130
4.1.	Traction.....	130
4.2.	Nanoindentation.....	131
4.2.1.	η_h et η_w	131
4.2.2.	η_{hse} et η_{wse}	135
4.2.3.	Effet de l'orientation sur η_{hse}	138
5.	Discussion	139
6.	Conclusion	142
	Références bibliographiques	143

Chapitre 5 : Etude de l'effet mémoire de forme et structuration de surface par nanoindentation	145
1. Introduction.....	147
2. Protocole expérimental et caractérisations préliminaires.....	148
2.1. Elaboration et mise en forme des échantillons.....	148
2.2. Caractérisations microstructurales et mécaniques.....	148
2.3. Effet mémoire de forme à l'échelle submicrométrique	151
2.3.1. Protocole des différents essais	151
2.3.2. Ratio de restauration activée thermiquement	152
2.3.3. Structuration de surface.....	152
3. Résultats et discussion	153
3.1. Evaluation de l'effet mémoire de forme à l'échelle submicrométrique.....	153
3.1.1. Résultats des indentations en pointe sphérique	154
3.1.2. Résultats des essais en pointe Berkovich.....	155
3.2. Influence des paramètres de l'étude	157
3.3. Structuration de surface	158
4. Conclusion	161
Références bibliographiques.....	163
Conclusion générale et perspectives	165

Chapitre 1 : Généralités sur le titane et ses alliages

1.	Introduction.....	7
2.	Le titane pur	8
2.1.	Structure et formes allotropiques	8
2.2.	Transformation allotropique	10
3.	Les alliages de titane	12
3.1.	Influence des éléments d'addition	13
3.2.	Classification des alliages de titane	16
3.2.1.	Les alliages de type α	17
3.2.2.	Les alliages de type $\beta+\alpha$	18
3.2.3.	Les alliages de type β	19
4.	Les phases métastables des alliages de titane.....	20
4.1.	Les phases ω : ω_{ath} et ω_{iso}	21
4.2.	La phase β'	25
4.3.	Les phases martensitiques : α' et α''	25
5.	Comportement thermomécanique lié à la transformation martensitique	27
5.1.	Transformation martensitique	27
5.2.	L'effet superélastique	32
5.3.	L'effet mémoire de forme	34
5.3.1.	Simple sens.....	34
5.3.2.	Double sens ou éducation	35
5.4.	L'effet caoutchoutique, l'effet amortissant	36
6.	Mécanismes de déformation dans les alliages de titane.....	37
6.1.	Elasticité.....	37
6.2.	Plasticité.....	38
7.	Présentation des alliages de titane de l'étude.....	40
7.1.	Titane pur commercial (CP-Ti ou T40).....	40
7.2.	Ti-Nb	41
7.3.	Nitinol® (NiTi)	46
	Références bibliographiques.....	49

Chapitre 1 : Généralités sur le titane et ses alliages

1. Introduction

Le titane a d'abord été découvert dans un minerai de Menachanite par le révérend anglais William Gregor en 1791. En 1795, Klaproth, un chimiste allemand, analyse un rutile provenant de Hongrie et identifie un oxyde d'un élément inconnu, le même que celui reporté par Gregor. Klaproth a nommé l'élément titane en référence aux Titans, les fils puissants de la terre dans la mythologie grecque. De nombreuses tentatives ont été nécessaires pour isoler le métal du minerai et les premières expérimentations produisent de petites quantités de titane. Malgré une abondance importante sur terre (neuvième élément dans l'ordre d'abondance dans l'écorce terrestre), l'utilisation industrielle de ces alliages commence tardivement. Il a fallu attendre la découverte d'un procédé efficace d'extraction du titane pour une production à l'échelle industrielle, procédé de Guillaume Kroll (1940). Le titane obtenu a été appelé « éponge de titane » à cause de son apparence poreuse et spongieuse. Aujourd'hui encore, le procédé de Kroll reste la méthode dominante pour la production de titane [1].

Bien que sa métallurgie extractive soit particulièrement complexe et couteuse, le titane et ses alliages présentent des caractéristiques attrayantes rendant son utilisation de plus en plus conséquente durant ces dernières décennies (Tableau 1.1). En effet, leur grande résistance associée à une faible densité [2] et leur excellente résistance à la corrosion [3] en font une famille de matériaux de choix dans des domaines comme le biomédical [4], l'industrie chimique, l'aérospatial mais aussi et surtout le domaine de l'aéronautique [5] où l'optimisation de masse est un objectif majeur. Ainsi, les alliages de titane offrent des opportunités importantes d'allègement des structures en remplacement des aciers ou des superalliages base nickel par exemple.

	Ti	Fe	Ni	Al
Melting Temperature (°C)	1670	1538	1455	660
Allotropic Transformation (°C)	$\beta \xrightarrow{882} \alpha$	$\alpha \xrightarrow{912} \gamma$	-	-
Crystal Structure	bcc \rightarrow hex	fcc \rightarrow bcc	fcc	fcc
Room Temperature E (GPa)	115	215	200	72
Yield Stress Level (MPa)	1000	1000	1000	500
Density (g/cm³)	4.5	7.9	8.9	2.7
Comparative Corrosion Resistance	Very High	Low	Medium	High
Comparative Reactivity with Oxygen	Very High	Low	Low	High
Comparative Price of Metal	Very High	Low	High	Medium

Tableau 1.1 : Certaines caractéristiques importantes du titane comparées à celles d'autres matériaux métalliques.

Au préalable, afin de pouvoir interpréter les états métallurgiques résultant des différents traitements thermomécaniques réalisés au cours de cette étude, il est intéressant de se familiariser avec les propriétés métallurgiques du titane et de ses alliages. Dans la suite de ce chapitre, les différentes phases susceptibles d'exister dans cette classe de matériaux vont donc être recensées ainsi que les différentes transformations structurales pouvant intervenir lors des traitements postérieurs.

2. Le titane pur

2.1. Structure et formes allotropiques

Le titane pur est un métal de la colonne IVB de la classification périodique des éléments et possède la configuration électronique suivante : [Ar] 4s² 3d². Il présente deux structures cristallographiques différentes stables respectivement à basse et à haute température : la phase α et la phase β (fig. 1.1).

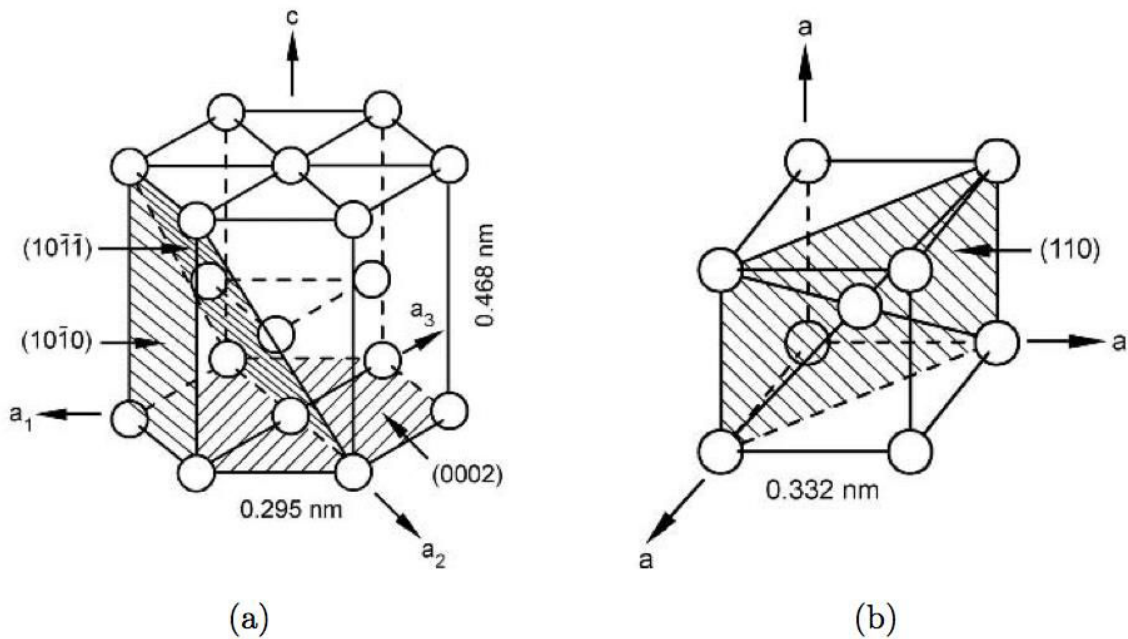


Figure 1.1 : Représentation schématique de la maille conventionnelle de la phase α (a) et de la phase β (b) du titane pur [6].

A température ambiante et sous pression atmosphérique, le titane pur présente une structure cristalline de type hexagonale compacte (groupe d'espace n°194 $P6_3/mmc$), appelée phase α , de paramètre de maille a et c valant respectivement 0,295nm et 0,4682nm (fig.1.1a) [7, 8]. Ces valeurs conduisent à un rapport c/a égal à 1,587 sensiblement inférieur au rapport de compacité idéale ($\sqrt{8/3} = 1,633$). La phase α est qualifiée de ce fait d'hexagonale pseudo compacte. Aussi, cette phase comporte trois types de plans denses, le plan basal (0001), les plans prismatiques $\{10\bar{1}0\}$ et pyramidaux $\{10\bar{1}1\}$. Ainsi, la plus grande multiplicité de plans de glissement ou de maclage confère au titane une plus grande ductilité par rapport à d'autres métaux hexagonaux (ex : Zn ou Mg). De plus, le caractère anisotrope intrinsèque de la structure cristallographique hexagonale de la phase α a des conséquences importantes sur les propriétés élastiques du titane et de ses alliages. Le module d'élasticité E d'un monocristal de titane pur α à température ambiante varie en fonction de la déclinaison de l'angle γ par rapport à l'axe c (fig. 1.2) [9]. Il peut être observé que le module d'élasticité varie entre 145GPa (axe de contrainte parallèle à l'axe c) et 100GPa (axe de contrainte perpendiculaire à l'axe c). Des variations aussi importantes ont été observées pour le module de cisaillement G de monocristaux oscillant entre 46GPa et 34GPa pour des contraintes de cisaillement appliquées dans les directions $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ et dans les plans (0002) ou $\{10\bar{1}0\}$, respectivement. Dans un titane α polycristallin possédant une forte texture cristallographique, des variations moins prononcées ont été observées sur les propriétés élastiques [6]. L'effet de l'orientation

cristallographique sur les propriétés mécaniques à l'échelle du grain est un des sujets d'étude de cette thèse (Chapitre 3).

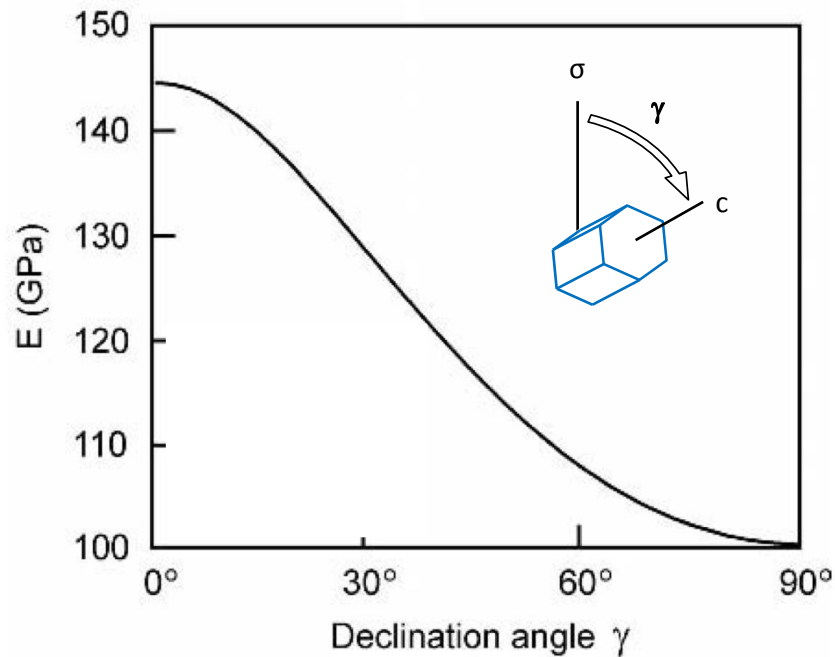


Figure 1.2 : Variation du module d'élasticité en fonction de la déclinaison de l'angle γ [9].

La phase α reste stable jusqu'à la température de transformation (882°C), au-delà et jusqu'à la température de fusion (1670°C), le titane pur présente une structure cubique centrée (groupe d'espace n°229 Im3m). La phase ainsi formée, de paramètre de maille $a = 0,332\text{nm}$ [10], est nommée phase β (fig. 1.1b). A l'inverse de la phase α , le module d'élasticité de la phase β du titane pur ne peut pas être mesurée car cette dernière n'est pas stable à température ambiante. Cependant et de manière générale, la phase β possède un module élastique plus faible que celui de la phase α dans les alliages de titane.

2.2. Transformation allotropique

Le titane pur exhibe une transformation allotropique $\beta \leftrightarrow \alpha$ de type martensitique au voisinage de 882°C appelée « transus β » (T_β). Le passage de la phase β à la phase α se fait par un très faible déplacement coordonné d'atomes (inférieur à une distance interatomique) et par un léger réarrangement atomique selon des relations d'orientation particulières. Cette relation d'orientation cristallographique entre α et β a été étudiée la première fois sur le zirconium [11] par Burgers et a été confirmée plus tard pour le titane [12]. Elle a été nommée la relation de Burgers:

$$\{110\}_\beta // \{0001\}_\alpha \text{ et } \langle 111 \rangle_\beta // \langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha$$

Il s'agit de la coïncidence d'un plan $\{110\}_\beta$ du réseau cubique avec un plan basal $\{0001\}_\alpha$ du réseau hexagonal, ainsi que des directions $\langle 111 \rangle_\beta$ et $\langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha$ (fig. 1.3). Ainsi, à partir de l'orientation cristalline d'un ex-grain β , la phase α va pouvoir apparaître sous douze configurations cristallines différentes (Tableau 1.2), qu'on appelle plus généralement variantes.

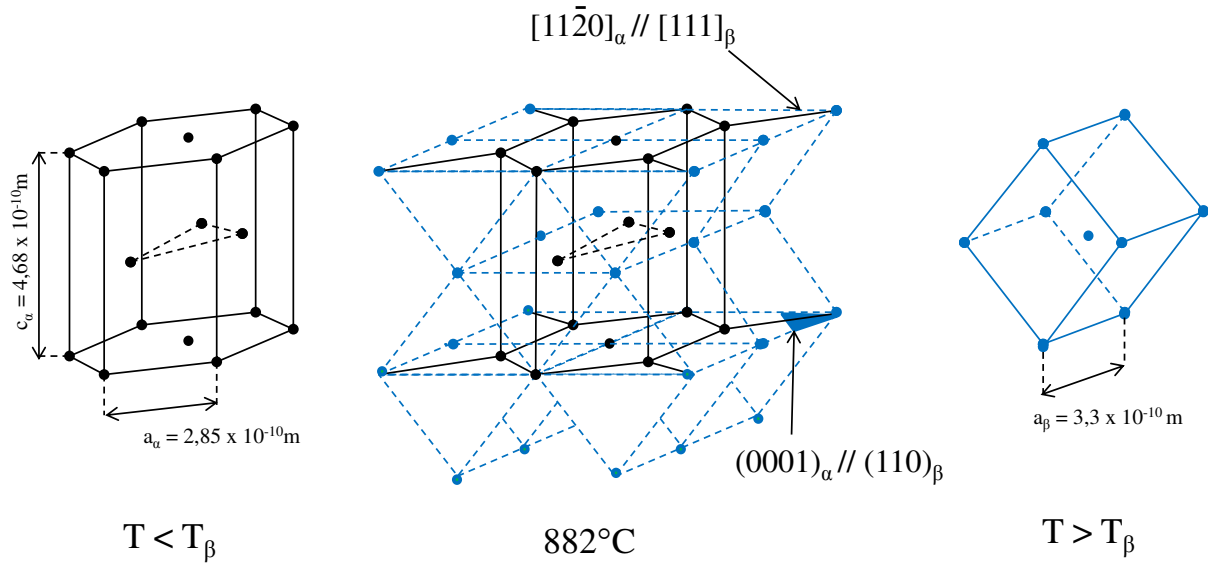


Figure 1.3 : Représentation schématique de la transformation allotropique $\beta \leftrightarrow \alpha$ dans le titane [13].

Variantes	Relations d'épitéxie		Angles d'Euler		
	Plan	Direction	φ_1 (,Z)	Φ (,A)	φ_2 (,Z)
1	$(110)_\beta // (0001)_\alpha$	$[\bar{1}\bar{1}1]_\beta // [11\bar{2}0]_\alpha$	-45°	-90°	-90°
2	$(110)_\beta // (0001)_\alpha$	$[\bar{1}11]_\beta // [11\bar{2}0]_\alpha$	-45°	90°	90°
3	$(1\bar{1}0)_\beta // (0001)_\alpha$	$[\bar{1}\bar{1}1]_\beta // [11\bar{2}0]_\alpha$	45°	90°	90°
4	$(1\bar{1}0)_\beta // (0001)_\alpha$	$[111]_\beta // [11\bar{2}0]_\alpha$	45°	-90°	-90°
5	$(101)_\beta // (0001)_\alpha$	$[\bar{1}\bar{1}1]_\beta // [11\bar{2}0]_\alpha$	-90°	135°	0°
6	$(101)_\beta // (0001)_\alpha$	$[\bar{1}11]_\beta // [11\bar{2}0]_\alpha$	90°	45°	0°
7	$(\bar{1}01)_\beta // (0001)_\alpha$	$[\bar{1}\bar{1}1]_\beta // [11\bar{2}0]_\alpha$	-90°	45°	0°
8	$(\bar{1}01)_\beta // (0001)_\alpha$	$[111]_\beta // [11\bar{2}0]_\alpha$	90°	135°	0°
9	$(011)_\beta // (0001)_\alpha$	$[\bar{1}\bar{1}1]_\beta // [11\bar{2}0]_\alpha$	0°	135°	0°
10	$(011)_\beta // (0001)_\alpha$	$[\bar{1}11]_\beta // [11\bar{2}0]_\alpha$	180°	45°	0°
11	$(0\bar{1}1)_\beta // (0001)_\alpha$	$[111]_\beta // [11\bar{2}0]_\alpha$	0°	45°	0°
12	$(0\bar{1}1)_\beta // (0001)_\alpha$	$[\bar{1}11]_\beta // [11\bar{2}0]_\alpha$	0°	-135°	180°

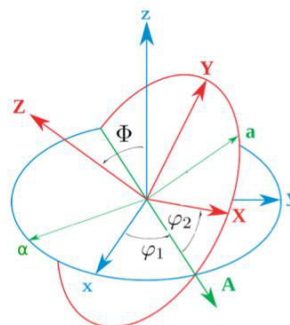


Tableau 1.2 : Relations de Burgers entre le réseau cristallin de la phase α et celui de la phase β , et angles d'Euler permettant le passage de la base orthonormée de la phase β à celle de la phase α .

Ce mécanisme schématisé sur la figure 1.3 montre qu'une direction compacte $\langle 111 \rangle_\beta$ peut alors devenir une des trois directions compactes hexagonales $\langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha$. Il est démontré que ce mécanisme n'implique pas de manière directe de mécanisme de diffusion. Néanmoins, certaines études ont montré que les relations d'orientation étaient conservées même lorsque les vitesses de transformation étaient lentes. Ceci implique donc la présence de mécanismes diffusionnels avec apparition de la nouvelle phase activée par un mécanisme de germination et croissance plus classique mettant en jeu des déplacements atomiques sur des plus longues distances. Aussi peut-on généralement considérer que la transformation $CC \rightarrow HC$ dans le titane se produit par une germination de nature athermique (via un mécanisme de cisaillement impliquant des déplacements atomiques à courte distance) et une croissance de type isotherme contrôlée par un processus diffusionnel [14].

En conclusion, la transformation $\beta \leftrightarrow \alpha$ peut être de type martensitique ou peut se produire par un processus de nucléation et de croissance contrôlé par diffusion dépendant de la vitesse de refroidissement et de la composition de l'alliage. Cette relation de Burgers obéit donc à la fois à la transformation martensitique et au processus conventionnel de nucléation et de croissance.

3. Les alliages de titane

Le titane étant un métal de transition, il peut former des solutions solides avec un grand nombre d'éléments d'addition (en substitution ou en insertion dans le réseau selon la nature

de ceux-ci) tant que ceux-ci présentent un rayon atomique de $\pm 20\%$ celui du titane [15]. L'ajout d'élément d'alliage joue un rôle fondamental sur la stabilité des phases en présence, sur le contrôle de la microstructure et sur les propriétés mécaniques des alliages de titane. [16].

3.1. Influence des éléments d'addition

Ces éléments d'addition influent sur la température de transformation allotropique et donc agissent sur le domaine de stabilité des phases α et β . En fonction de leur influence sur cette stabilité, on distingue les éléments alphagènes, bêtagènes et les éléments neutres (Tableau 1.3).

- Les éléments neutres ont un pouvoir alphagène ou bêtagène très faible et n'ont que peu d'effet sur la valeur des températures de transformation. Le caractère neutre ne leur est attribué que s'ils sont présents en faible proportion. On trouve essentiellement le zirconium et l'étain dans cette catégorie.
- Les éléments alphagènes tendent à étendre le domaine de stabilité de la phase α et par conséquent à augmenter la température de transus T_β . On trouve dans cette famille de nombreux éléments d'insertion. Les principaux éléments alphagènes sont Al, O, N, C, B. L'aluminium, un des constituants majeurs des alliages de titane commerciaux, forme une solution solide de substitution et permet ainsi un durcissement important de la phase α . Alors que les autres éléments de cette catégorie, de par leur faible rayon atomique, s'insèrent dans les sites interstitiels du réseau. Un équivalent en éléments alphagènes est proposé par la formule suivante où l'aluminium est pris comme référence pour quantifier le pouvoir alphagène [17] :

$$Al_{eq} (\% \text{ mass}) = [Al] + [Sn]/3 + [Zr]/6 + 10[O+N]$$

- Les éléments bêtagènes élargissent le domaine de stabilité de la phase β et diminuent ainsi la température de transformation $\beta \leftrightarrow \alpha$. On distingue les éléments bêtagènes :
 - *isomorphes* qui sont de structure cubique centrée et donc miscibles dans la phase β du titane (c'est le cas de Mo, V, Nb, Ta tous substitutionnels).
 - *eutectoides* de structures cristallographiques généralement différentes et qui ne sont que partiellement miscibles dans la phase β du titane ce qui

favorise la précipitation de composés intermétalliques (H pour les interstitiels et Mn, Fe, Cr, Co, W, Ni, Cu, Au, Ag, Si pour les substitutionnels).

Le pouvoir bêtagène des éléments d'addition est quantifié en prenant comme référence le molybdène équivalent selon la formule suivante [17] :

$$\text{Mo}_{\text{eq}} (\% \text{ mass}) = [\text{Mo}] + [\text{Ta}]/5 + [\text{Nb}]/3,6 + [\text{W}]/2,5 + [\text{V}]/1,25 + 1,25[\text{Cr}] + 1,25[\text{Ni}] + 1,7[\text{Mn}] + 1,7[\text{Co}] + 2,5[\text{Fe}]$$

Outre l'action sur les équilibres thermodynamiques, les éléments alphagènes et bêtagènes conditionnent la cinétique de transformation, permettant la création d'états métastables à évolution plus ou moins lente.

Avec les formules du molybdène équivalent et aluminium équivalent, il est d'usage de classer les alliages de titane suivant plusieurs catégories.

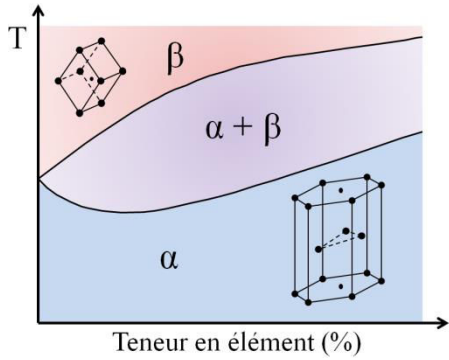
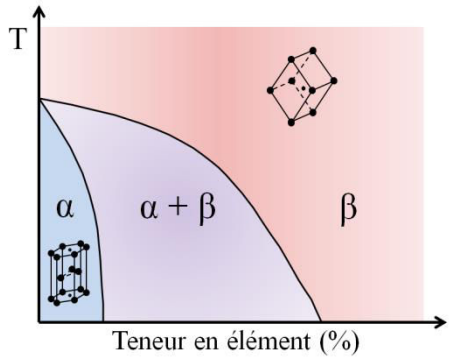
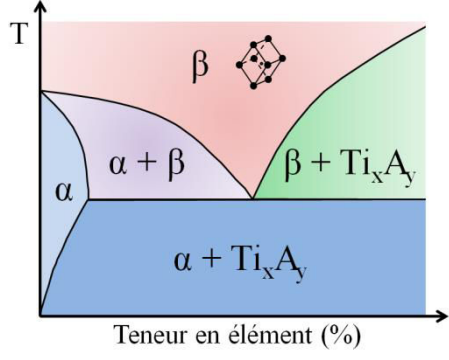
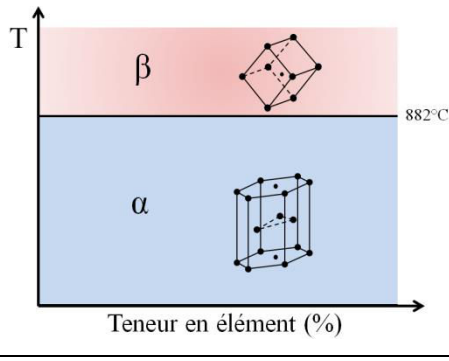
Caractère			Insertion	Substitution
Alphagène		 <p>T</p> <p>Teneur en élément (%)</p>	<i>O, N, B, C</i>	<i>Al</i>
Bêtagène	Isomorphe	 <p>T</p> <p>Teneur en élément (%)</p>		<i>Mo, V, Nb, Ta</i>
	Eutectoïde	 <p>T</p> <p>Teneur en élément (%)</p>	<i>H</i>	<i>Mn, Fe, Cr, Co, W, Ni, Cu, Au, Ag, Si</i>
Neutre		 <p>T</p> <p>882°C</p> <p>Teneur en élément (%)</p>		<i>Sn, Zr</i>

 Tableau 1.3 : Influence de différents éléments d'addition sur le transus β du titane [18].

3.2. Classification des alliages de titane

Les microstructures des alliages de titane peuvent être différentes suivant les types et les teneurs en éléments d'alliage, ainsi que suivant les traitements thermiques effectués. Ces différents paramètres ont une influence sur les propriétés mécaniques et sur la mise en forme des alliages (fig. 1.4).

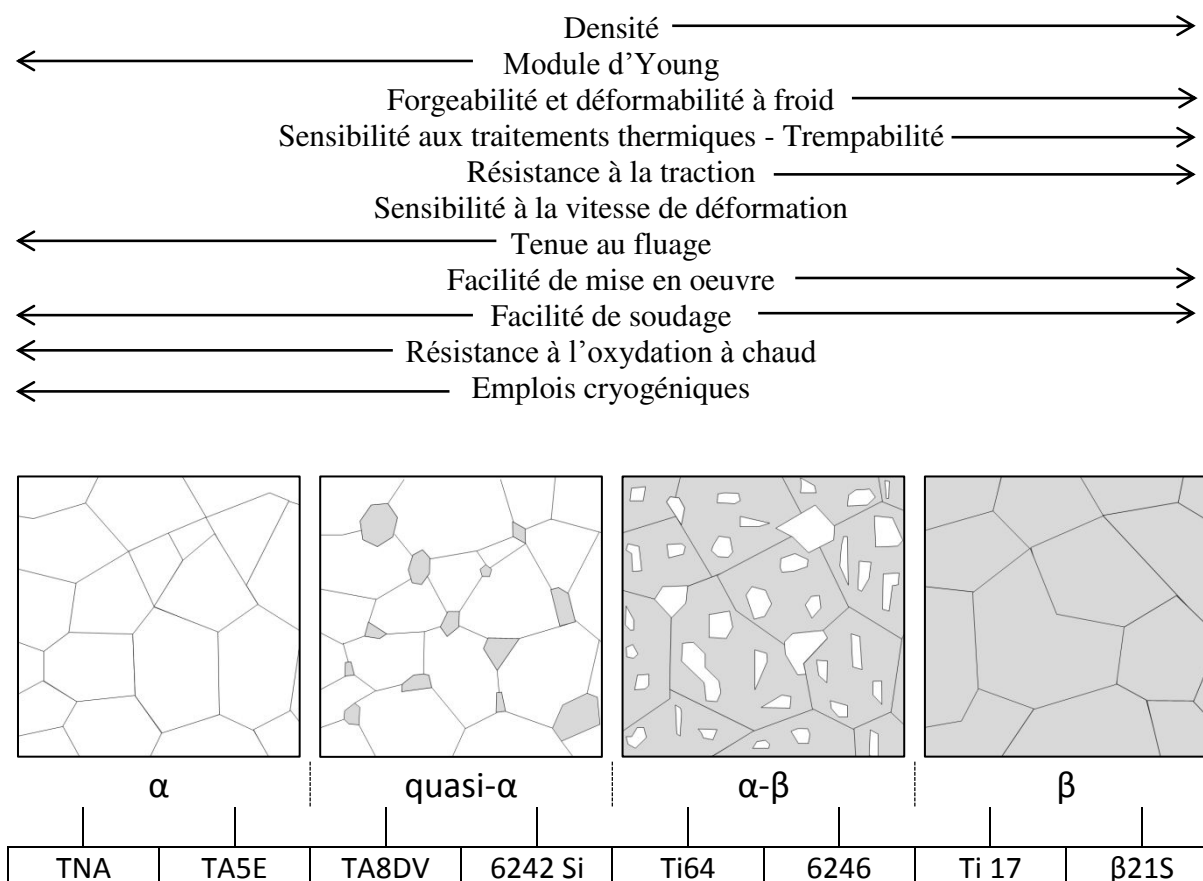


Figure 1.4 : Propriétés des alliages de titane en fonction de leur microstructure.

Les alliages de titane sont conventionnellement répartis en trois catégories (fig.1.5) : les alliages peuvent être classés soit « alpha » si seule la phase α est présente, soit « alpha/bêta » si les deux phases coexistent, soit enfin β -stable si la phase β est retenue après refroidissement lent, ou alors β -métastable si une trempe est nécessaire pour empêcher un début de transformation. Le classement des alliages de titane par leur constitution (α , $\alpha + \beta$, et β) est commode mais peut parfois être trompeur. Par exemple, tous les alliages α contiennent généralement une petite quantité de phase β [19, 20].

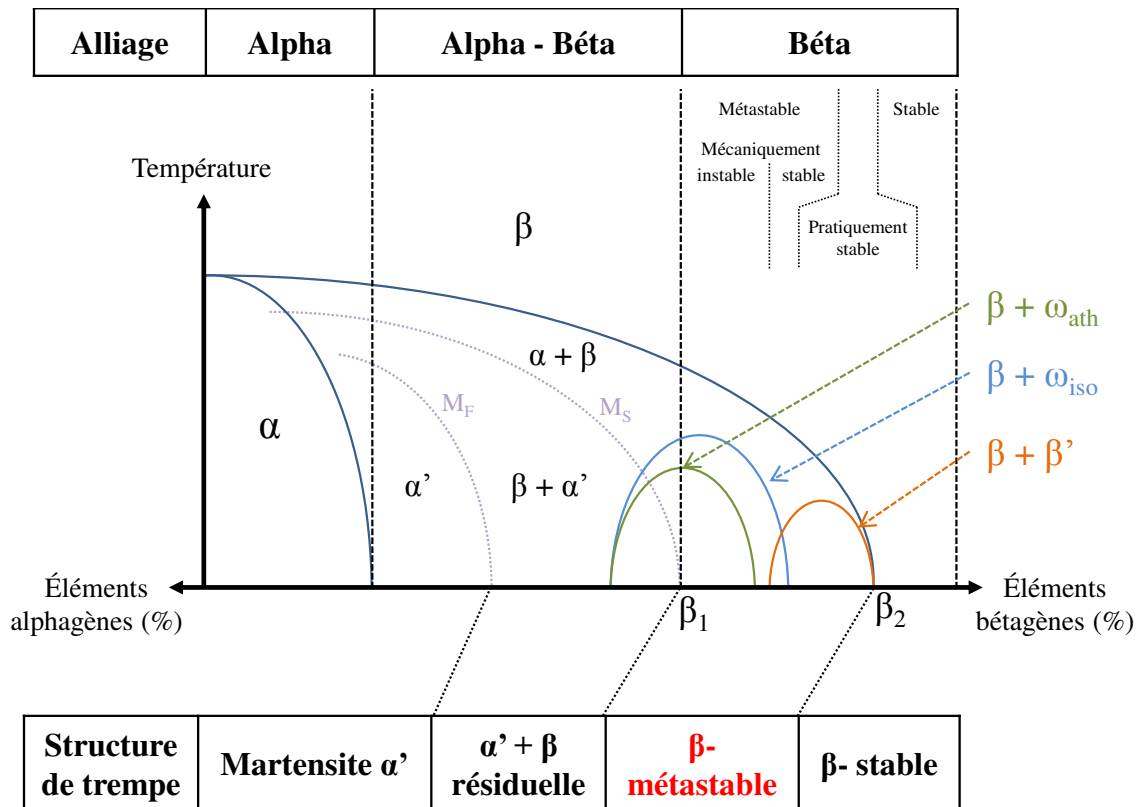


Figure 1.5 : Classification des alliages de Ti en fonction de leur composition chimique [16].

3.2.1. Les alliages de type α

Tous les alliages α sont basés sur la forme allotropique hexagonale basse température du titane. On peut cependant distinguer les alliages essentiellement constitués d'éléments d'addition alphas et les alliages dits « pseudo alpha » qui contiennent une faible quantité d'éléments d'ajouts bétas.

Les alliages α contenant essentiellement des éléments d'addition alphas possèdent une microstructure proche du 100% alpha car à température ambiante leur composition ne permet pas à la phase β d'être retenue sous forme métastable. Lors d'un refroidissement *lent* depuis le domaine β , la germination de la phase α sous forme de lattes ou plaquettes commence au niveau des joints de grains qui servent de précurseur à la germination [21]. Si la trempe est suffisamment *rapide* une structure aiguillée fine de type martensitique (α') peut être obtenue. Plus la vitesse de refroidissement est lente, plus les aiguilles sont épaisses, donnant naissance à une structure lamellaire plus grossière appelée structure de Widmanstätten. Après un traitement de recuit dans le domaine α , des grains α équiaxes peuvent être obtenus.

Les alliages sont dits « pseudo- α » si aux éléments alphagènes une faible quantité d'environ 1% à 2% d'éléments bêtagènes est ajoutée ou s'ils contiennent entre 5% et 10% de phase β [4]. Dans ce cas, une faible proportion de phase β peut être retenue à température ambiante sous forme métastable. Après trempe, une structure martensitique peut aussi être obtenue. Mais à l'inverse des alliages fortement alphagène, une structure dite « β -transformée» constituée de plaquettes α est obtenue après un traitement de recuit dans le domaine α .

Néanmoins, tous les alliages traités au-dessus du transus présentent toujours une structure « β -transformée » constituée d'une faible quantité de phase β entre les plaquettes α .

Les alliages α possèdent une teneur totale en éléments d'addition suffisamment faible pour ne pas être sensibles aux traitements thermiques, il n'est donc pas possible de réaliser un durcissement structural sur ces alliages. Le seul mécanisme pour augmenter la résistance mécanique est le contrôle de la taille des grains et de la texture. Cependant, ils présentent une bonne soudabilité et une bonne tenue au fluage.

3.2.2. Les alliages de type $\beta+\alpha$

Cette catégorie représente la grande majorité des alliages de titane développés sur le marché (exemple : Ti-6Al-4V, Ti-6242...). Dans ces alliages, les éléments alphagènes et bêtagènes sont présents en quantité suffisante pour obtenir un large domaine ($\alpha+\beta$) et de ce fait, une grande diversité de microstructures peut être obtenue à température ambiante [4]. Cette microstructure est fortement dépendante de la composition, des conditions de refroidissement et des traitements thermiques. Dans les alliages $\alpha+\beta$, trois types de microstructures distinctes peuvent être obtenues par modification du traitement thermomécanique : les structures lamellaires, les structures équiaxes et les microstructures dites bimodales contenant du α primaire équiaxe (α_p) dans une matrice lamellaire $\alpha+\beta$ [6].

Pendant le refroidissement, la phase β peut se décomposer partiellement en phase α , en martensites α' (hexagonale compacte) ou α'' (orthorhombique) selon la composition chimique de l'alliage et le mode de refroidissement. Le passage d'une colonie ou d'une microstructure de type Widmanstätten à une structure martensitique, se produit pour des vitesses de refroidissement supérieures à 1000°C/min, c'est à dire quand la loi de refroidissement évite le nez du diagramme TRC. Pour des raisons techniques évidentes, les microstructures martensitiques sont donc rarement présentes dans les alliages $\alpha+\beta$.

Dans le cas d'un refroidissement lent, la décomposition de la phase β se fait suivant un processus de germination-croissance qui implique de la diffusion. La formation de la phase α débute au niveau des joints de grains de manière hétérogène, puis se propage à l'intérieur des grains β pour donner une structure en lattes dont la largeur dépend de la vitesse de refroidissement.

Lors d'un refroidissement rapide depuis le domaine β , la phase β peut se transformer partiellement en martensite α' . Cette phase possède la même structure cristallographique que la phase α (hexagonale compacte) avec une morphologie sous forme de plaquettes ou d'aiguilles. Pour les alliages avec une teneur en éléments β -tagènes plus élevée, la phase β est transformée en martensite α'' de structure orthorhombique. Suivant le traitement thermique, cette phase métastable peut se transformer partiellement en phase oméga athermique (ω_{ath}) après trempe et/ou en phase oméga isotherme (ω_{iso}) après recuit. Ces phases oméga servent alors de sites de nucléation de la phase α lors du recuit [22]. Ces phases seront abordées plus en détails dans une partie ultérieure de ce chapitre.

Cette catégorie d'alliages offre un bon compromis entre les propriétés mécaniques et une meilleure sensibilité aux traitements thermiques que les alliages composés principalement de phase α . La présence d'éléments β -tagènes conduit à une diminution de la température de transus, facilitant la mise en forme à chaud et le contrôle des microstructures (formation de précipités plus fins, double population de taille...) conduisant à une amélioration des propriétés mécaniques. Leurs principales propriétés mécaniques sont une bonne ductilité, une bonne usinabilité et une résistance à l'oxydation à température élevée. Ces alliages sont limités par un faible allongement au fluage, la difficulté de soudage ainsi qu'une trempabilité très limitée.

3.2.3. Les alliages de type β

Les alliages β sont définis comme les alliages contenant une concentration en éléments β -tagènes au-dessus de la valeur β_1 (fig. 1.5) et qui retiennent une structure entièrement β après trempe à partir du domaine β [23]. Dans cette catégorie d'alliage, on distingue les alliages β -stables et les alliages β -métastables.

Les **alliages β -stables** sont des alliages très fortement chargés en éléments β -tagènes (teneur $> \beta_2$ (fig. 1.5)), c'est-à-dire une teneur en éléments d'addition supérieure à 27%Mo_{eq}. Cette

forte teneur confère une grande stabilité thermodynamique à la phase β et entraîne une microstructure exclusivement β à température ambiante quelles que soient les conditions de refroidissement. Les traitements thermiques n'entraînent pas sa décomposition et tout mécanisme de durcissement structural est inexistant. Ces alliages présentent donc quant à leur métallurgie un intérêt limité.

Les **alliages β -métastables**, moins chargés en éléments bétagènes, contiennent une teneur en éléments d'addition aux alentours de 10%Mo_{eq}. Ce pourcentage permet de fortement ralentir la cinétique de germination de la phase α , si bien qu'il est possible de retenir une microstructure constituée de 100% de phase β à température ambiante, à partir d'une mise en solution dans le domaine β suivie d'une trempe. Cette définition sous-entend qu'il n'y a pas de transformation martensitique lors de la trempe. Cependant, ces alliages peuvent tout de même contenir des phases métastables, telles que la phase ω et la phase martensitique α'' , qui peuvent apparaître lors de traitements thermiques et/ou mécaniques spécifiques. Les alliages β -métastables peuvent être séparés en deux catégories : les alliages mécaniquement stables et les alliages mécaniquement instables (fig. 1.5). Ces derniers peuvent subir des transformations de phase sous l'effet d'une contrainte mécanique extérieure. Cette transformation de phase, appelée transformation martensitique sous contrainte, est alors responsable des propriétés de superélasticité et/ou mémoire de forme de certains alliages β -métastables. Ces alliages présentent en plus d'une bonne résistance mécanique, un faible module d'élasticité et une forte aptitude à la déformation à froid, ce qui facilite leur mise en forme.

Ainsi, selon la nature des procédés thermomécaniques entrepris, la proportion et la morphologie des phases obtenues peuvent être modulées. Cette classe d'alliages offre donc l'avantage de pouvoir générer un nombre important de microstructures à condition de maîtriser les mécanismes fondamentaux liés à la décomposition de la phase β métastable lors des recuits. Cette diversité de microstructures permet de multiples applications : aérospatiale, centrale électrique, sport, automobile, implant orthopédique [24].

4. Les phases métastables des alliages de titane

Il est nécessaire, avant d'étudier plus en détails nos alliages, de décrire plus précisément les phases hors équilibre présentes dans les microstructures précédemment décrites. Suivant la composition chimique de l'alliage, ces phases hors équilibre peuvent se former s'il est soumis

à un refroidissement rapide, à des traitements basses températures ou si la transformation est induite sous contrainte ou déformation. Ainsi les alliages de titane α ou $\alpha+\beta$ sont le siège d'une transformation martensitique au cours d'une trempe depuis le domaine β , formant ainsi les structures α' ou α'' . Les phases ω et β' proviennent quant à elles de la décomposition de la phase β dans les alliages β -métastables. Un diagramme [25] de la formation de ces différentes phases a été proposé par différents auteurs (fig. 1.6). La présence ou l'absence de ces phases va conditionner les propriétés mécaniques finales du matériau.

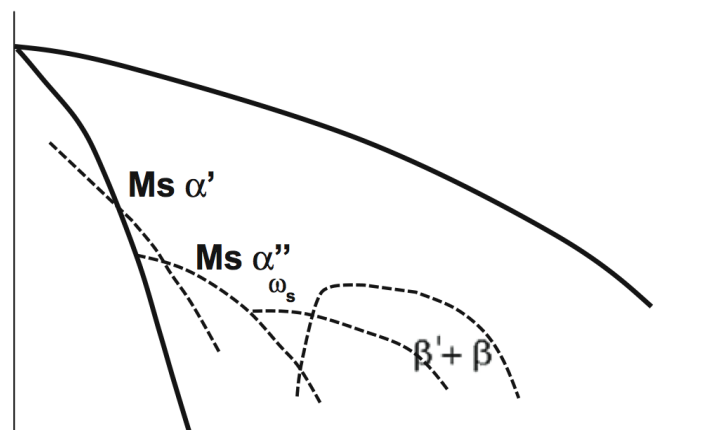


Figure 1.6 : Diagramme de phase schématique β -isomorphe montrant les différents produits des réactions métastables reliés aux domaines de phase [25].

4.1. Les phases ω : ω_{ath} et ω_{iso}

La phase ω ne se forme pas uniquement dans les alliages de titane β -métastables, elle a été également observée dans d'autres alliages contenant des éléments de la colonne IVB du tableau périodique (Zr et Hf). Cette phase hors équilibre est aussi présente dans de nombreux alliages de structure cubique centrée. La phase ω a été découverte en 1954 par Frost et al. [26] dans l'alliage Ti-8Cr, et depuis un grand nombre d'études ont été menées sur cette phase [27, 28].

Pour les alliages β -métastables, la phase ω peut se former selon 3 voies différentes, soit au cours d'une trempe depuis le domaine β , elle est alors appelée oméga athermique (ω_{ath}) ou oméga de trempe, soit au cours d'un maintien isotherme, on parle dans ce cas de la phase oméga isotherme (ω_{iso}) ou de la phase oméga de revenu. Enfin il est possible d'observer la formation de la phase oméga induite sous contrainte, nommée ω_s [27, 29].

Phase oméga athermique

La phase ω athermique (ω_{ath}) se forme par trempe dans certains alliages de titane β -métastables [30-33]. La vitesse de refroidissement rapide exclut tout phénomène de diffusion. De Fontaine [30] a décrit la réaction $\beta \rightarrow \omega_{\text{ath}}$ par une transformation à caractère displacif et sans diffusion. Il en résulte que la phase ω athermique a la même composition que la phase β mère dont elle est issue. La structure de la phase ω_{ath} présente une symétrie hexagonale (groupe d'espace N°191 P6/mmm) avec 3 atomes par maille en position (0,0,0), (1/3, 2/3, 1/2) et (2/3, 1/3, 1/2) [34] et les paramètres de maille peuvent être déterminés à partir du paramètre de la phase β selon les relations [35] :

$$a_{\omega} = \sqrt{2}a_{\beta} \qquad c_{\omega} = \frac{\sqrt{3}}{2}a_{\beta} \qquad c/a = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \approx 0.612$$

Le mécanisme proposé par De Fontaine et al. [30] consiste en l'effondrement périodique de certains plans $\{111\}_{\beta}$ (« plane collapsing ») (fig. 1.7). Les relations d'orientation qui en découlent sont les suivantes [36] :

$$\{111\}_{\beta} // (0001)_{\omega} \text{ et } [\bar{1}\bar{1}0]_{\beta} // [11\bar{2}0]_{\omega}$$

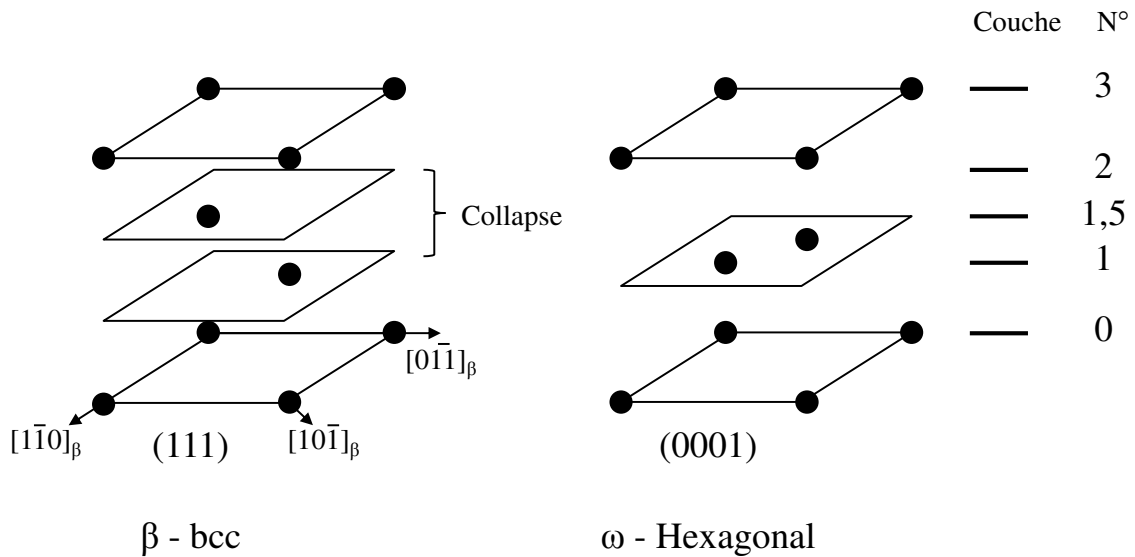


Figure 1.7 : Mécanisme élémentaire de la transformation $\beta \rightarrow \omega_{\text{ath}}$ proposé par De Fontaine [30].

Les relations structurales mutuelles reliant les deux phases impliquent donc une continuité des réseaux cristallographiques de la matrice et des précipités. La phase ω est donc généralement cohérente avec la phase β et le champ de contrainte interfacial qui en résulte est responsable d'une modification des propriétés mécaniques du matériau [37].

La phase ω prend la forme de précipités de taille nanométrique (2 à 3 nm) qui sont difficilement détectés en diffraction des rayons X. Elle est en général mise en évidence en microscopie électronique en transmission par l'apparition de taches diffuses sur les clichés de diffraction électronique (fig. 1.8) [31, 33]. L'aspect diffus des taches de diffraction ω est généralement relié à la taille extrêmement faible des précipités mais aussi très probablement aux champs de déformation et aux distorsions intenses liées au caractère cohérent des interfaces $\beta/\omega_{\text{ath}}$ comme évoqué par Borie et al [38].

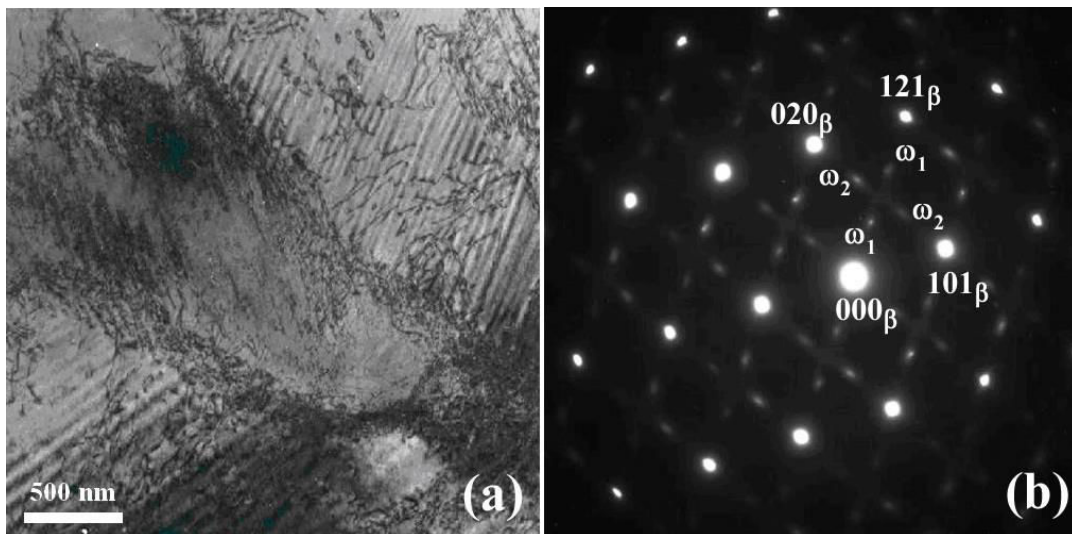


Figure 1.8 : Observation MET sur le Ti-16Mo trempé : (a) image en champ clair, (b) cliché de diffraction correspondant [33].

Lorsque des échantillons contenant de la phase oméga athermique sont vieillis de façon isotherme (au-dessus de 150°C), les interfaces $\beta/\omega_{\text{ath}}$ deviennent des sites de germination privilégiés de la phase oméga isotherme [25, 31], accompagnés par la nucléation de la phase stable α . Un recuit à plus haute température entraîne la dissolution de la phase ω et la croissance des précipités α accompagnée par une agrégation des différentes variantes α avec des morphologies auto-accomodantes [39].

Phase oméga isotherme

La phase oméga isotherme (ω_{iso}) est obtenue suite à un vieillissement d'alliages β -métastables dans un domaine de température assez étendu (entre 200°C et 500°C) [40]. Elle possède la même structure cristallographique hexagonale que la phase ω_{ath} . La taille des précipités de la phase ω isotherme varie de façon importante avec la température et la durée de vieillissement. Elle est généralement plus grande que la phase ω athermique et peut atteindre 0,2 μm [41]. Les taches associées sur les clichés de diffraction sont alors mieux définies (fig. 1.9). De plus sa

fraction volumique est plus élevée que la phase ω_{ath} , elle est donc plus aisément identifiée sur les diffractogrammes RX. La morphologie des particules de phase ω isotherme dépend du défaut de cohérence entre la phase β et la phase ω , tel que l'a défini Hickman [42]. Si le défaut de cohérence est important (comme dans les systèmes Ti-Fe ou Ti-Cr), les particules de phase ω_{iso} sont généralement de forme cuboïdale et s'il est faible (comme dans les systèmes Ti-Mo, Ti-V ou Ti-Nb par exemple), elles sont de forme ellipsoïdale [41, 43, 44, 45]. La phase oméga isotherme est cohérente avec la matrice β et le champ de contrainte qui en résulte induit une modification des propriétés mécaniques du matériau. Il est généralement admis que la phase ω isotherme conduit à une perte importante de la ductilité et une augmentation de la dureté [27].

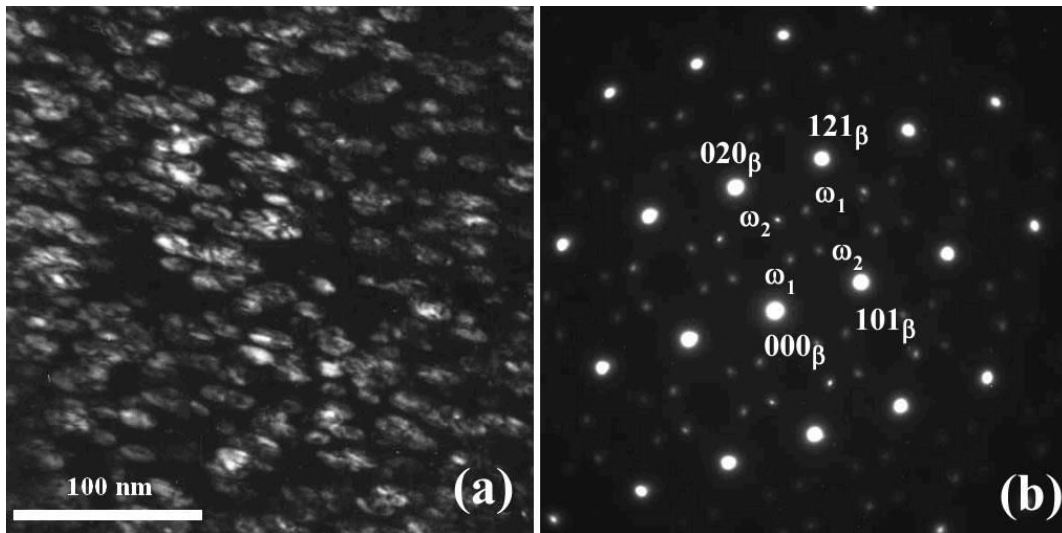


Figure 1.9 : Observation MET sur le Ti-16Mo recuit à 500°C/1h : (a) image en champ sombre, (b) cliché de diffraction correspondant [33].

Le mécanisme de transformation de $\beta \rightarrow \omega_{\text{iso}}$ est resté longtemps mal connu et considéré similaire à celui de la phase ω athermique. Cependant, des études récentes ont montré que la croissance de cette phase présente une cinétique dont l'origine serait plutôt de nature diffusionnelle [32, 33, 46]. L'état des connaissances sur les mécanismes de précipitation et de croissance de ω isotherme n'a pas permis jusqu'à présent une maîtrise suffisante des microstructures $\beta + \omega_{\text{iso}}$. Néanmoins, il a récemment été mis en évidence qu'elle pouvait engendrer le rejet des éléments bétagènes dans la matrice β pour des alliages de titane β -métastables lors de sa croissance pour certains traitements thermiques spécifiques [39, 47].

Phase oméga sous contrainte

Bien que rarement observée, la phase ω_s peut être formée dans les alliages β -métastables mécaniquement instables lors d'une déformation rapide ou d'un choc, ou encore lors d'une trempe. Les précipités de ω_s présentent une morphologie de forme plate et allongée de quelques nanomètres d'épaisseur, et chaque plaque est une variante singulière. L'analyse en diffraction révèle que la phase ω_s et la matrice β présentent les relations d'orientation suivantes [48] :

$$[01\bar{1}1]_{\omega} // [113]_{\beta}, (10\bar{1}0)_{\omega} // (12\bar{1})_{\beta}, \text{ et } (0\bar{1}11)_{\beta} // (1\bar{1}0)_{\beta}$$

4.2. La phase β'

Lors d'un revenu isotherme sur des alliages de titane fortement bétagènes et/ou contenant des éléments d'addition alphagènes tels que Al, Sn ou O, la formation de la phase β' peut s'effectuer au détriment de la phase ω_{iso} . Pour ces alliages, un maintien isotherme entraîne une décomposition spinodale de la phase β en phase β et β' (fig. 1.6). Ces deux phases sont de même structure cristallographique mais de compositions chimiques et de paramètres de maille différents. Les précipités β' , qui sont moins riches en éléments d'addition, ont une morphologie qui varie de sphères ou cubes dans les alliages Ti-Nb et Ti-V-Zr aux plaques dans les alliages Ti-Cr [49]. Tout comme la phase ω_{iso} , β' est un précurseur de la phase alpha lors d'un revenu dans le domaine $\alpha+\beta$ [31].

4.3. Les phases martensitiques : α' et α''

La phase martensitique α'

La **martensite α'** apparaît dans les alliages α et β/α après trempe à partir du domaine β . Elle possède une structure hexagonale pseudo compacte identique à celle de la phase α d'équilibre, mais de même composition que la phase β dont elle est issue. Elle se forme par un mécanisme purement displacif et pour une teneur en éléments bétagènes suffisamment faible ($Mo_{eq} \leq 5$). Pour les alliages β métastables ou les alliages très stables en général, la phase martensitique α' ne précipite pas car la température M_s de début de transformation martensitique se situe sous la température ambiante (fig. 1.6).

La phase martensitique α''

La **martensite α''** peut être obtenue de deux manières différentes : soit lors de la trempe depuis le domaine β pour les alliages ayant une teneur en éléments bétagènes légèrement

inférieure à celle nécessaire pour stabiliser la phase β , soit sous l'action d'une contrainte externe dans les alliages β -métastables mécaniquement instables. Il s'agit d'une transformation displacive de type martensitique entre β (phase austénitique) et α'' (phase martensitique). Cette phase martensitique α'' a été mise en évidence pour la première fois par Bagariatski et al. en 1958 [50].

Considérée comme une structure intermédiaire entre les structures de la phase β et celle de la phase α , la martensite α'' présente une structure orthorhombique (groupe d'espace n°63 Cmc₂) correspondant à un faible déplacement des positions atomiques de la structure hexagonale α . Elle peut cristalliser à partir de la phase β par l'intermédiaire d'un mécanisme cristallographique de faible amplitude ($\{112\}\{111\}_\beta$). De même que pour les phases précédentes, il est alors possible d'établir une relation d'orientation entre la phase α'' martensitique et la phase β (fig. 1.10) [25] :

$$(110)_\beta // (001)_{\alpha''}$$

$$[11\bar{1}]_\beta // [110]_{\alpha''}$$

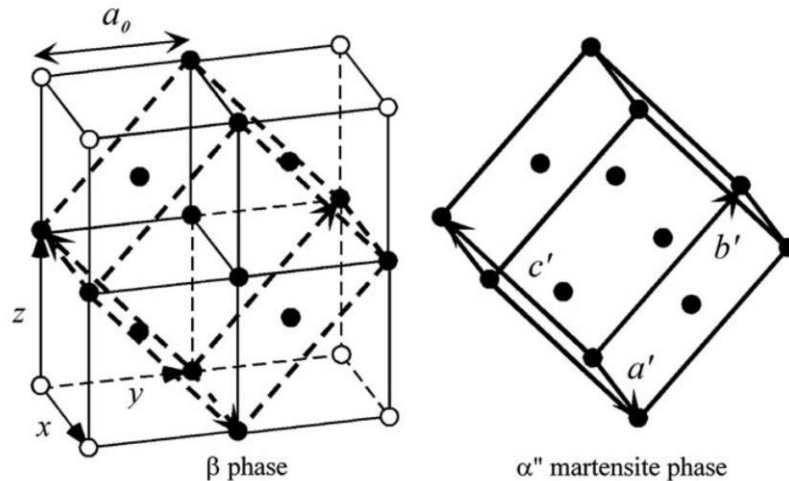


Figure 1.10 : Représentation schématique de la relation d'orientation entre le réseau cubique centré de la phase β et le réseau de la phase martensitique α'' [27].

La martensite α'' a été observée dans de nombreux alliages $\alpha+\beta$ et dans certains alliages binaires tels que Ti-Mo et Ti-Nb [27, 51, 52, 53]. Elle présente une structure très fine sous forme de plaquettes (ou aiguilles), traversant les grains β selon des directions multiples et équiprobables lorsque la martensite est obtenue par trempe, ou selon des directions

privilegiées dans le cas où la martensite est induite par l'action d'une contrainte extérieure. La figure 1.11 met en évidence la morphologie de la phase martensitique α'' obtenue lors d'une trempe pour différents alliages de titane.

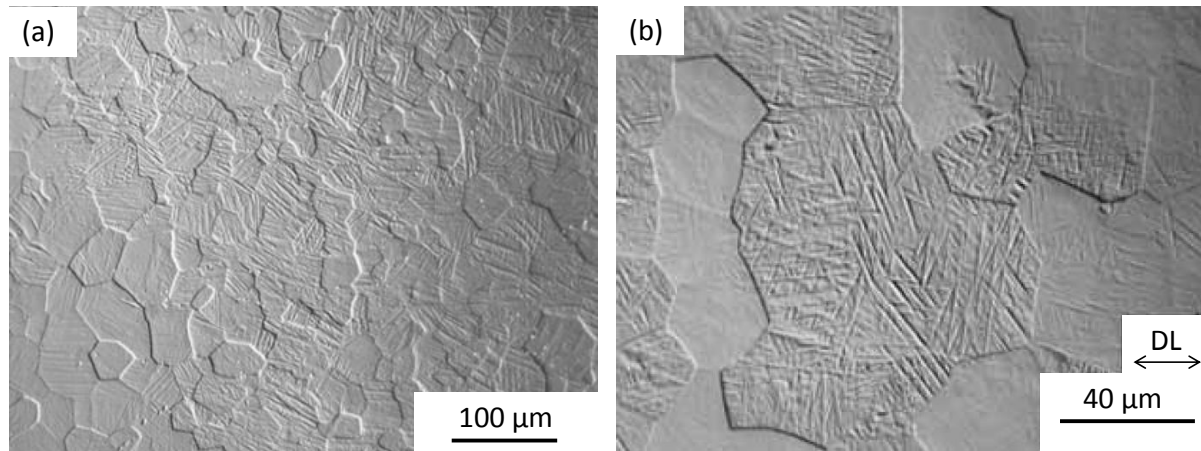


Figure 1.11 : Micrographies optiques des alliages de titane (a) Ti-24Nb0.5Si [51] et (b) Ti-25Ta-22Nb [52] recristallisés et trempés montrant la morphologie de la phase α'' .

5. Comportement thermomécanique lié à la transformation martensitique

5.1. Transformation martensitique

Historiquement [54], le terme de transformation martensitique est associé à la transformation de l'austénite des aciers en une phase métastable, la martensite. Par extension, cette appellation a été généralisée à un certain nombre d'alliages dont les transformations possèdent certaines caractéristiques typiques de la transformation martensitique des aciers. Selon la définition donnée par Guénin [55] : « une transformation martensitique est une transition structurale displacive du premier ordre présentant une déformation homogène du réseau cristallographique, constituée essentiellement par un cisaillement ».

La transformation martensitique peut donc être qualifiée à la fois de :

- transformation solide-solide
- transformation displacive
- transformation du 1^{er} ordre

La transformation martensitique est un changement de phase à l'état solide, permettant de transformer une phase mère en une phase fille. C'est une transformation displacive (ou par cisaillement) qui se fait par un déplacement collectif et coopératif des atomes sur des distances très inférieures aux dimensions de la maille (contrairement aux transformations par

diffusion s'opérant par un déplacement aléatoire des atomes sur de grandes distances). L'absence de phénomène de diffusion permet à la transformation martensitique d'être quasi-instantanée et généralement indépendante de la vitesse de refroidissement. Par conséquent, il n'y a pas de modification de la composition chimique, la phase mère et la phase fille possèdent la même composition chimique. Pour un état d'avancement donné de la transformation, il y a coexistence des deux phases : austénite et martensite, aussi cette transformation peut être qualifiée de 1^{er} ordre. Malgré une appartenance à deux systèmes cristallins distincts, le changement de structure cristalline engendre une déformation homogène avec une modification de volume très faible de la maille cristalline. Cette déformation, homogène du fait des mouvements atomiques coopératifs s'accomplissant principalement selon un mécanisme de cisaillement, s'effectue selon un plan et une direction bien définis. Ce plan est appelé **plan d'habitat ou d'accolement**, il est invariant en dimension et en orientation, et appartient aux deux phases (fig. 1.12).

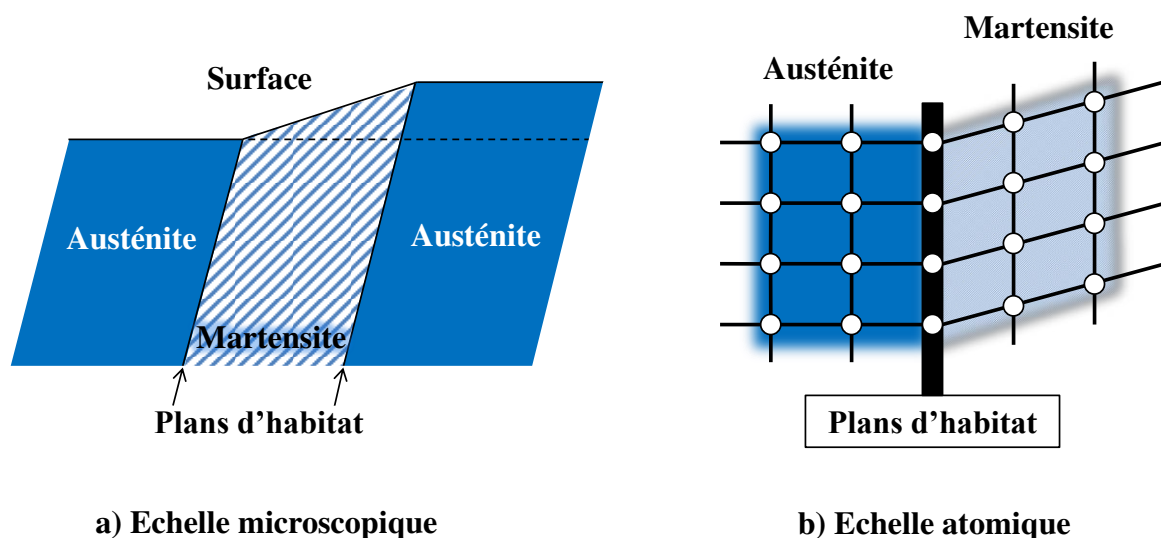


Figure 1.12 : Représentation schématique du plan d'habitat entre les phases austénitiques et martensitiques : (a) échelle microscopique, (b) échelle atomique [56].

La transformation martensitique ayant été présentée de façon générale, on va maintenant s'intéresser plus particulièrement à ce type de transformation dans le comportement superélastique et mémoire de forme des alliages de titane.

La transformation martensitique peut être décrite par la succession de 3 processus distincts. Le premier est la distorsion de Bain qui transforme la maille cubique en une maille de symétrie plus faible : orthorhombique ou hexagonale. Le second est un cisaillement pour accommoder les deux réseaux le long d'un plan invariant (plan d'habitat). Le troisième est un

réarrangement atomique pour amener les atomes à leurs positions exactes dans la structure martensite orthorhombique ou hexagonale (fig. 1.13). L'amplitude du réarrangement atomique dans la martensite orthorhombique dépend sensiblement de la composition [57].

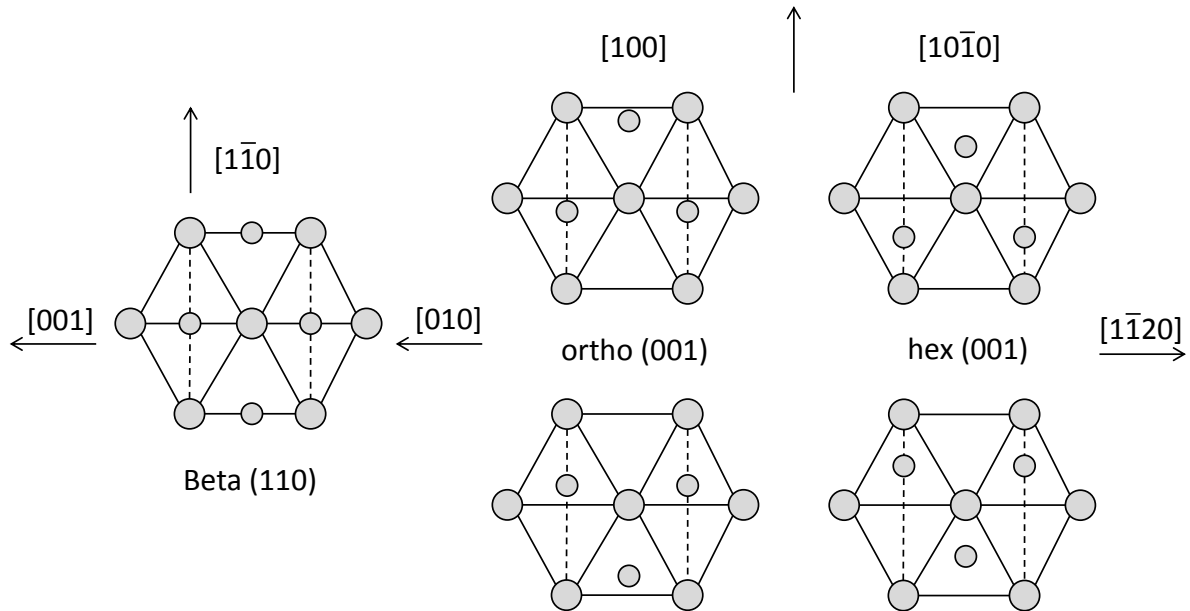


Figure 1.13 : Correspondance de réseau décrivant la transformation martensitique à partir de la phase parent β vers la martensite orthorhombique ou hexagonale (projection perpendiculaire de $[110]_{\beta}$) [57].

Pour un monocristal de phase mère, il existe plusieurs possibilités d'orientation de plaquettes de martensite, appelées variantes, correspondant à des plans d'accolement et à des cisaillements d'orientations différentes, mais équivalents du point de vue cristallographique [58].

En l'absence de contrainte, le coût énergétique de chaque variante est identique, les variantes de martensite sont alors équiprobables, et se forment de façon à annuler la déformation macroscopique. Cette martensite est appelée **martensite autoaccommodante ou martensite thermique**. Cette structure auto-accommodée, constituée d'un assemblage de variantes séparées par des interfaces, permet au système de rester libre de contrainte (fig. 1.14 (a)).

Lorsque l'on applique une contrainte sur une martensite auto-accommodée, la proportion des variantes privilégiées par le chargement augmente tandis que les autres variantes, défavorisées par le chargement disparaissent progressivement. Ce phénomène est appelé la **réorientation de la martensite** (fig 1.14 (b)).

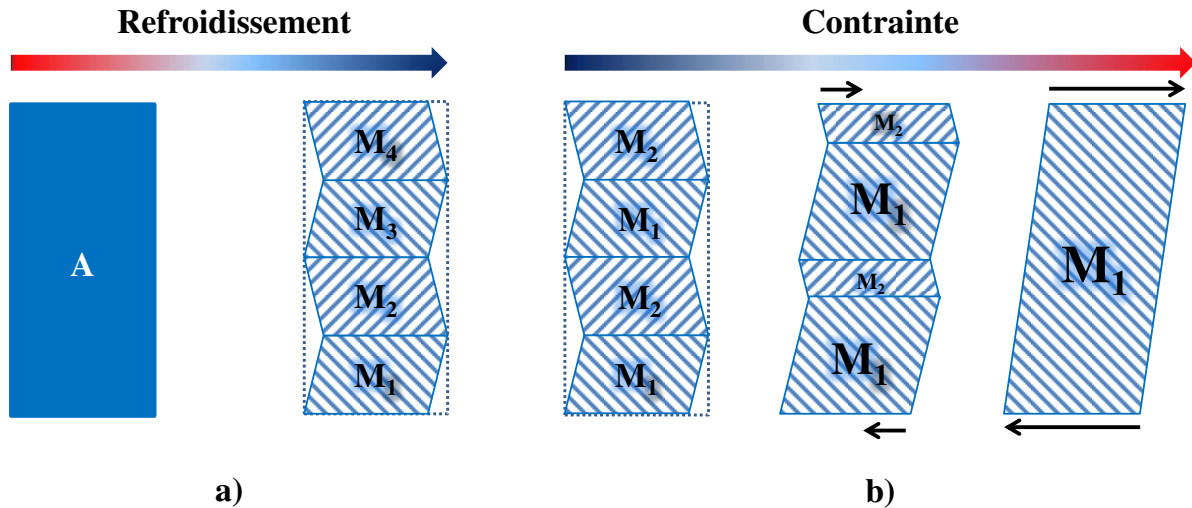


Figure 1.14: Schématisation des mécanismes de déformation lors de la transformation directe : (a) en martensite autoaccommodée sans contrainte, et (b) en martensite réorientée.

Dans le cas d'une transformation sous une contrainte suffisamment élevée, seules les variantes les plus favorablement orientées vont apparaître, entraînant alors une déformation macroscopique. La martensite créée est alors appelée **martensite orientée**. Pour chaque direction de contrainte appliquée par rapport à l'orientation du cristal, une déformation maximale macroscopique peut être définie en fonction des différentes variantes activées (dans le cas d'un cristal idéal, car la présence de défauts entraîne des champs de contrainte locaux qui privilégient certaines variantes, exemple des joints de grain dans un polycristal [59]).

Une transformation martensitique est généralement caractérisée par 4 températures : Ms, Mf, As et Af. Au cours du refroidissement, la transformation martensitique débute à la température Ms (Martensite start) et se termine à la température Mf (Martensite finish). Au chauffage, la transformation inverse se produit. Elle commence à la température As (Austénite start) et se termine à la température Af (Austénite finish). Entre les températures de début et de fin de transformation, les deux phases coexistent (fig. 1.15).

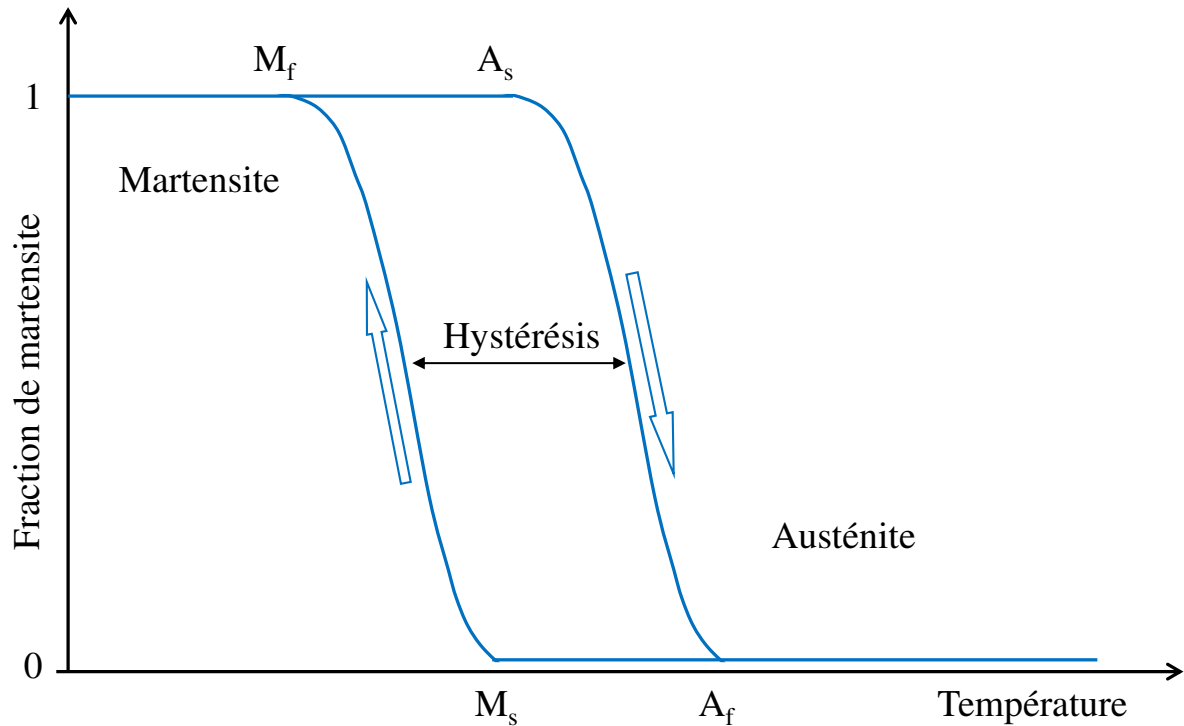


Figure 1.15 : Fraction de la martensite transformée en fonction de la température.

Les différences de températures (M_s-M_f) ou (A_s-A_f), qui caractérisent les intervalles de transformations, sont dues à l'existence d'une énergie élastique stockée au cours de la transformation, laquelle sera restituée au cours du réchauffement (effet thermoélastique). Les différences de températures entre M_f et A_s , mais aussi entre M_s et A_f , sont quant à elles dues à l'existence d'une certaine énergie dissipée, qui est l'origine de l'hystérésis sur la courbe de la figure 1.15. La largeur de l'hystérésis dépend de l'énergie mécanique mise en jeu par la formation de la martensite et de l'énergie d'interface entre la phase mère et la phase fille [60]. Selon cette valeur, les comportements thermomécaniques peuvent être très différents.

Lorsque l'hystérésis est grande, une importante énergie mécanique est mise en jeu et la réversibilité de la transformation est très limitée, car les interfaces sont peu mobiles. L'avancement de la transformation se fait par germination de nouvelles aiguilles de martensite plutôt que par croissance de celles déjà formées. La transformation inverse se produit par nucléation de l'austénite dans la martensite, l'austénite ne retrouvant pas nécessairement son orientation d'origine. On parle dans ce cas-là de transformation martensitique non-thermoélastique.

Lorsque l'hystérésis est faible, la fraction volumique de la martensite croît de façon continue au cours du refroidissement. Les interfaces austénite-martensite sont très mobiles, laissant

apparaître toujours plus de martensite. A tout moment, si la température est maintenue constante, ces interfaces cessent de bouger. Et si la température augmente, elles se déplacent en sens inverse, en suivant le même chemin que lors du refroidissement, jusqu'à restauration du grain d'austénite original. Ce type de comportement est caractéristique des martensites thermoélastiques.

La transformation martensitique conduit à des comportements thermomécaniques spécifiques, comme l'effet mémoire de forme, l'effet superélastique, et/ou encore l'effet caoutchoutique.

5.2. L'effet superélastique

L'effet superélastique, appelé aussi effet super-thermoélastique, traduit la capacité du matériau à se déformer de façon réversible de plusieurs pourcents. Deux cas de figure peuvent conduire à l'observation de l'effet superélastique : soit par l'application d'une contrainte à une température supérieure à A_f (Trajet 1 dans la figure 1.16), soit par un refroidissement sous contrainte constante à partir d'un état austénitique (Trajet 2 dans la figure 1.16).

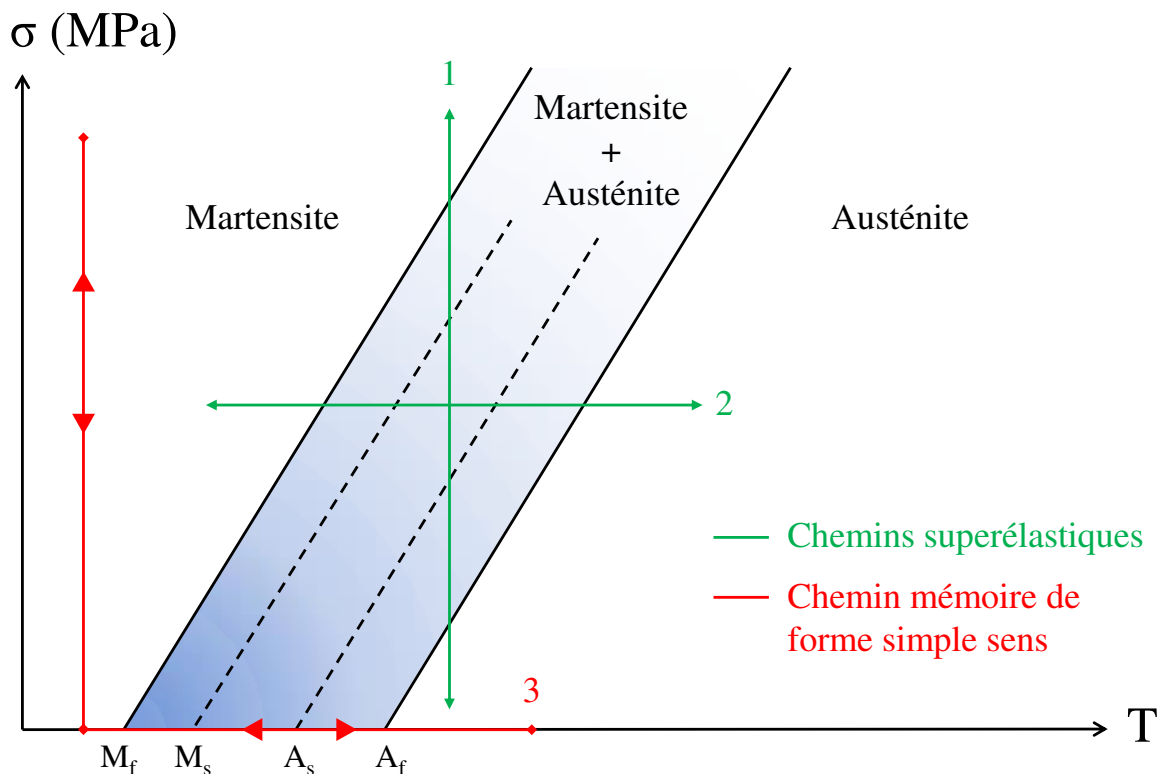


Figure 1.16 : Chemins thermomécaniques correspondant à l'effet superélastique.

Dans le cas de l'application d'une contrainte externe à une température supérieure à A_f , une transformation thermoélastique de type martensitique est induite. Sur la courbe

contrainte/déformation (fig. 1.17), le comportement superélastique d'un échantillon polycristallin composé d'austénite passe par plusieurs étapes :

- Etape **1** : déformation élastique de l'austénite jusqu'à une valeur critique de la contrainte σ_{SIM} .
- Etape **2** : lorsque σ_{SIM} est atteinte, la transformation de phase commence, ce qui se manifeste par l'apparition d'un plateau en contrainte. Le matériau est alors composé de martensite orientée et d'austénite résiduelle.
- Etape **3** : à la fin du plateau, lorsque la transformation martensitique est achevée, la déformation élastique de la martensite débute. Si la déformation du matériau se poursuit, un domaine de contrainte est atteint correspondant à la déformation plastique du matériau par maclage et glissement.
- Etape **4** : décharge élastique sans transformation de phase.
- Etape **5** : la contrainte appliquée devient trop faible pour stabiliser la martensite, la transformation martensitique inverse peut se produire et conduire à la restauration de la phase austénitique.
- Etape **6** : décharge élastique linéaire de l'austénite jusqu'au relâchement total de la contrainte.

L'aire de la courbe σ - ε est une mesure directe de l'énergie dissipée au cours d'un cycle de transformation.

Dans un monocristal, dans le cas où une telle variante de martensite se forme, la déformation globale et réversible est plus importante. Dans le cas du polycristal, les différences d'orientation d'un grain et les contraintes internes présentes dans les zones perturbées (joints de grains) induisent la formation d'une multitude de variantes. Ces variantes ne sont pas nécessairement orientées de manière optimum par rapport à la contrainte appliquée. La déformation macroscopique, qui est la moyenne des déformations induites par la formation de ces différentes variantes, est donc moins importante. Les interactions entre les variantes vont aussi rendre la propagation de la transformation plus difficile.

Un des objectifs de cette thèse a été de mettre en place un protocole afin de quantifier la superélasticité à l'échelle nanométrique (Chapitre 4).

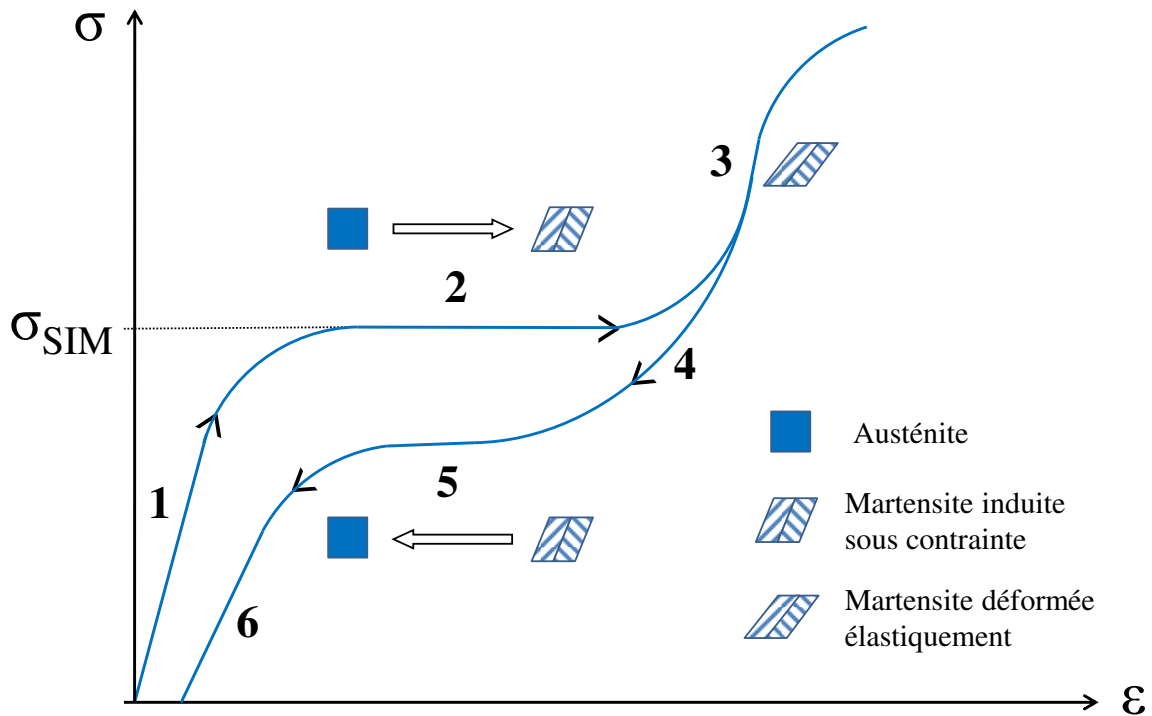


Figure 1.17 : Courbe contrainte-déformation d'un échantillon polycristallin superélastique.

5.3. L'effet mémoire de forme

Les alliages à mémoire de forme (AMF) sont également sujets à une transformation martensitique thermoélastique mais leur microstructure est cette fois-ci composée initialement de martensite. Cette propriété AMF est l'aptitude d'un échantillon ayant subi une déformation importante à l'état martensitique, donc un changement de forme notable, à récupérer sa forme initiale à l'état austénitique, dont il a gardé le « souvenir », par chauffage à température supérieure à A_f .

5.3.1. Simple sens

L'application d'une contrainte sur une microstructure martensitique auto-accommodante (1) (fig. 1.18) entraîne le mouvement des interfaces mobiles des différentes variantes, de sorte que les variantes de martensite accommodant au mieux la déformation progressent au détriment des autres (2). Ce changement d'orientation des variantes permet d'obtenir la meilleure accommodation possible de la déformation, jusqu'à atteindre une déformation maximum (3). Lorsque la contrainte cesse, une faible partie de la déformation est recouvrée : elle correspond à un retour partiel des interfaces inter-variantes. Il subsiste une déformation permanente car la martensite est stable à cette température (4). Pour obtenir le retour à l'état initial du matériau, il est nécessaire d'effectuer un chauffage à contrainte nulle jusqu'à une

température supérieure à A_f afin d'atteindre une transformation inverse complète (5). Le recouvrement de la déformation s'explique par le retour du matériau en phase austénitique. Enfin le retour à l'équilibre thermique entraîne une transformation de phase sous contrainte nulle. Le phénomène d'accommodation prend alors place et reforme le mélange de variantes de martensite initial (6) : c'est l'effet mémoire de forme simple sens.

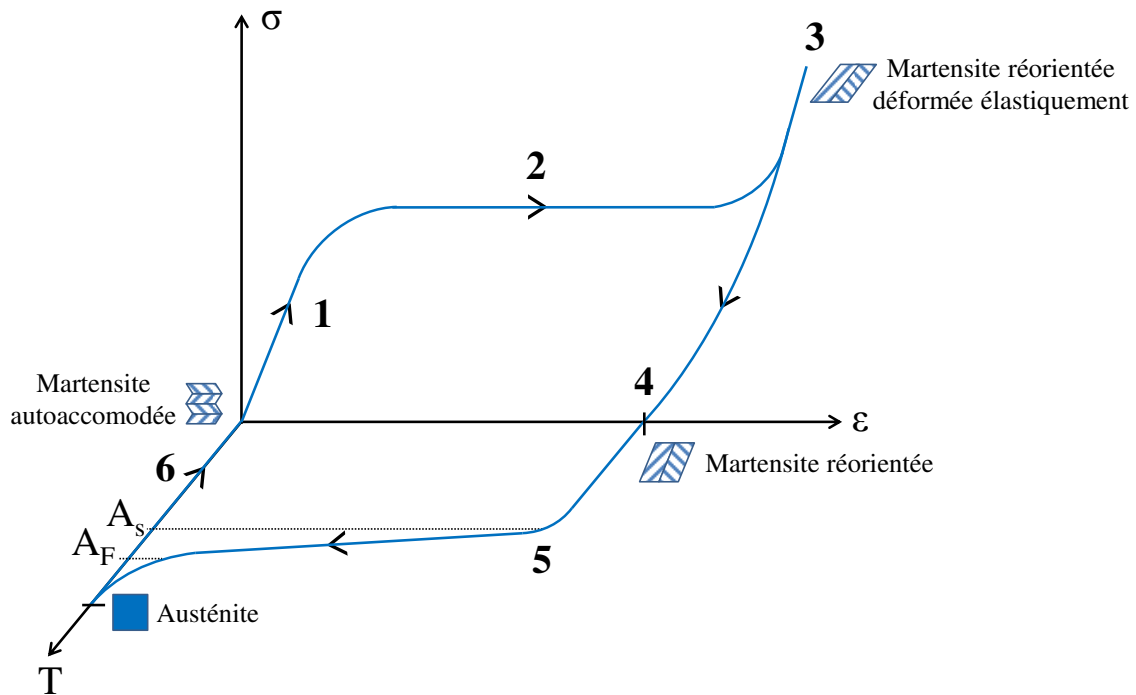


Figure 1.18 : Cycle thermomécanique caractéristique d'un alliage mémoire de forme.

La mémorisation de la forme ne se fait donc que dans le sens martensite vers austénite, ce qui caractérise le phénomène d'effet mémoire de forme simple sens.

Dans le cadre de cette thèse, nous allons utiliser cette propriété mémoire de forme simple sens afin de réaliser une structuration de surface toujours à l'échelle nanométrique (Chapitre 5).

Il existe également un effet mémoire de forme double sens qui correspond à la capacité d'un échantillon « éduqué » par traitement thermomécanique à passer de manière réversible d'une forme haute température à une forme basse température.

5.3.2. Double sens ou éducation

L'apparition d'un effet mémoire à double sens n'a lieu que lorsque l'échantillon a été préalablement éduqué et requiert donc une procédure d'entraînement. Ceci peut se faire de plusieurs façons, et notamment en cyclant thermiquement l'échantillon et en lui imposant à chaque passage à basse température de prendre la forme désirée. Une autre méthode consiste

à effectuer des cycles de transformations sous contrainte. Dans les deux cas, la procédure a pour but d'introduire des défauts propres aux variantes apparaissant lors de la mise en forme à basse température. Ces défauts sont le plus souvent des réseaux de dislocations qui ne sont énergétiquement pas favorables à toutes les variantes, et qui provoqueront l'apparition des mêmes variantes que celles obtenues lors de l'éducation du matériau. Cette réorganisation des défauts oriente les variantes de martensite et ainsi permet au matériau de retrouver la forme mémorisée [61-65].

5.4. L'effet caoutchoutique, l'effet amortissant

L'effet caoutchoutique se produit lors d'une sollicitation à température constante de l'alliage en phase martensitique, et correspond aux mouvements partiels réversibles des interfaces de cette phase.

Partant d'un matériau ayant une microstructure martensitique (fig. 1.19), voyant donc coexister de nombreuses variantes séparées par de multiples interfaces, l'application d'une contrainte conduit à une réorientation des variantes, et donc à un déplacement des interfaces inter-variantes de martensite (1-2). A la décharge (2-3), une partie de la déformation est réversible, elle est liée à un retour partiel des interfaces entre variantes. L'autre partie est une déformation résiduelle due à la stabilisation de la martensite. Si l'on soumet de nouveau l'échantillon à un cycle de contrainte (3-2-3), on décrit alors un fuseau dont la pente est beaucoup plus faible que celle correspondant à un retour élastique. Il correspond au mouvement partiel réversible des interfaces. Ce nouveau cycle ne présente plus de déformation résiduelle, d'où un comportement « caoutchoutique » [58,66].

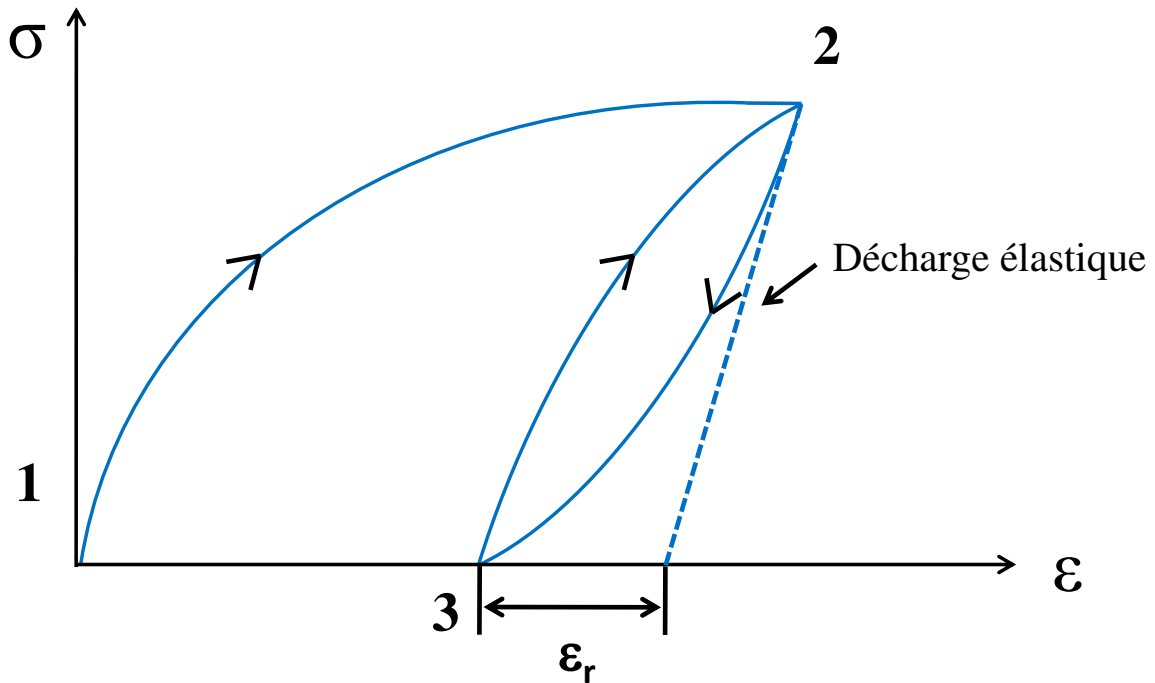


Figure 1.19 : Effet caoutchoutique associé au mouvement réversible des interfaces [66].

6. Mécanismes de déformation dans les alliages de titane

6.1. Elasticité

Les tenseurs d'élasticité des phases α et β possèdent des symétries liées à leurs structures cristallographiques : ainsi, le tenseur d'élasticité de la phase α présente une symétrie isotrope transverse et celui de la phase β une symétrie cubique. Le tableau 1.4 répertorie les constantes élastiques trouvées dans la littérature pour les deux phases.

Au regard de la littérature, il apparaît que dans la majorité des cas, la phase β est plus encline à se déformer élastiquement [6]. De plus, le rapport entre les constantes d'élasticité présentées dans le tableau 1.4 laisse supposer que l'élasticité des deux phases est fortement anisotrope.

Phase	Références	Alliage	C ₁₁₁₁	C ₁₁₂₂	C ₁₁₃₃	C ₃₃₃₃	C ₂₃₂₃
α	[Brandes et Brook, 1992] [Petry et al., 1991]	Pure	168	95	69	191	48
α	[Brandes et Brook, 1992]	Pure	160	90	66	181	46.5
α	[Simmons et Wang, 1971]	?	162	92	69	180	47
β	[Brandes et Brook, 1992] [Petry et al., 1991]	Pure	134	110	110	134	55
β	[Reid et al., 1973]	Ti-40at.%Nb	156.5	111.6	111.6	156.5	39.6
β	[Herbig, 2011]	TiBeta21S	153	101	101	153	57
β	[Ledbetter et al., 2004]	Pure	97.7	82.7	82.7	97.7	37.5
β	[Fréour et al., 2002]	Ti 17	174	116	116	174	41
β	[Fréour et al., 2011]	Ti 17	167	115	115	167	44
β	[Tane et al., 2008]	Ti-29Nb-Ta-Zr	65.1	40.5	40.5	65.1	32.4
β	[Tane et al., 2008]	Ti-29Nb-Ta-Zr	90.8	55.9	55.9	90.8	35.8

Tableau 1.4 : Constantes élastiques de la littérature pour les phases α et β en GPa à température ambiante [67-75].

6.2. Plasticité

Les mécanismes élémentaires de déformation plastique dans les alliages de titane sont basés sur le déplacement de défauts linéaires dans la maille cristalline : les dislocations. La direction dans laquelle les dislocations se propagent n'est pas quelconque, elles se déplacent selon certaines directions de glissement et dans des plans réticulaires spécifiques, généralement les plans denses. Cette combinaison d'un plan et d'un vecteur de glissement définit un système de glissement.

Les plans de glissements principaux possibles pour les deux phases α et β sont présentés respectivement sur la figure 1.20 et 1.21. Les phases hexagonales, ayant une plus faible symétrie que leurs homologues cubiques, possèdent un nombre de systèmes de glissement moins important. Au total, 15 systèmes de glissement ont été répertoriés pour un réseau hexagonal, contre un total de 48 systèmes dans le cas d'un réseau cubique centré.

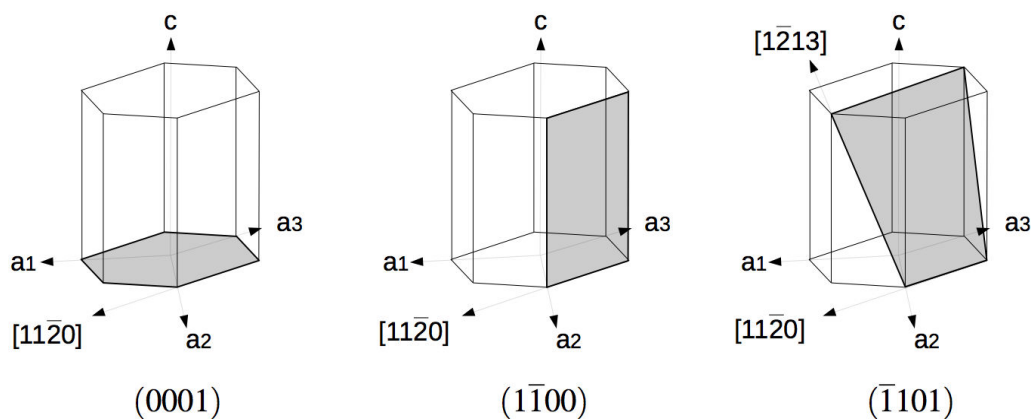


Figure 1.20 : Plans de glissement pour la phase α .

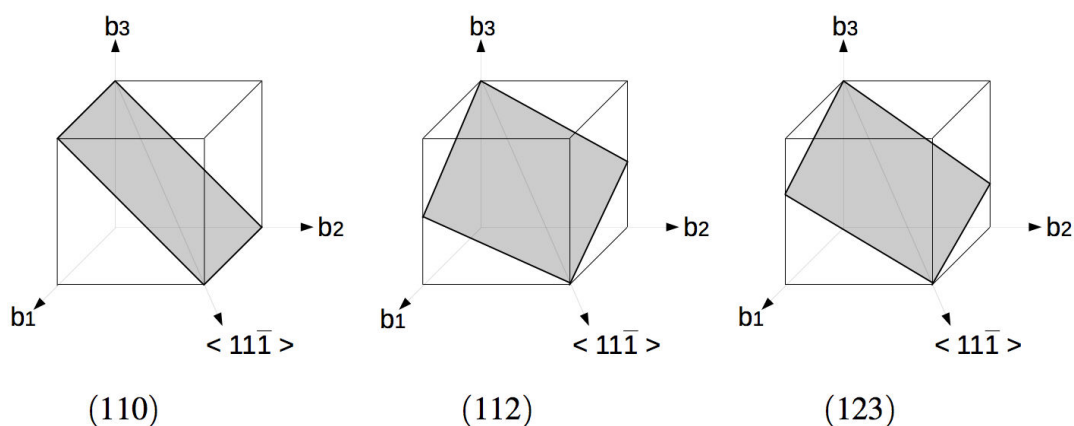


Figure 1.21 : Plans de glissement pour la phase β .

Dans les alliages de titane, la plasticité de la phase α est représentée par 4 familles de systèmes de glissement (Tableau 1.5). Le glissement principal se produit presque exclusivement dans la direction dense $\langle 11\bar{2}0 \rangle$. Cependant, deux plans de glissements principalement actifs sont envisageables sur cette direction : le plan prismatique $\{10\bar{1}0\}$ et le plan basal (0001) [76,77]. En calculant le rapport c/a , le plan prismatique correspond au plan le plus dense. Le titane α se déforme donc principalement par glissement prismatique.

Type	Vecteur de Burgers	Plan de glissement	Nombre
Basal $\langle a \rangle$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	(0001)	3
Prismatique $\langle a \rangle$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	(10 $\bar{1}$ 0)	3
Pyramidal $\langle a \rangle$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	(1 $\bar{1}$ 01)	6
Pyramidal $\langle c + a \rangle$	$\langle 11\bar{2}3 \rangle$	($\bar{1}$ 011)	12

Tableau 1.5 : Systèmes de glissement dans la phase α .

Dans les matériaux cubiques centrés, les principaux systèmes de glissement font intervenir la direction dense $\langle 111 \rangle$. Ces glissements se font en général sur le plan dense (110), mais les plans (112) et (123) (plans quasi-denses) ont aussi été identifiés comme étant des plans de glissement actifs dans les matériaux cubiques centrés (Tableau 1.6) [78,79].

Vecteur de Burgers	Plan de glissement	Nombre
$\langle 111 \rangle$	(110)	12
$\langle 111 \rangle$	(112)	12
$\langle 111 \rangle$	(123)	24

Tableau 1.6 : Systèmes de glissement dans la phase β .

7. Présentation des alliages de titane de l'étude

Les alliages de l'étude ont été choisis pour leur structure cristallographique (α , β -métastable, et α'') et pour leur propriétés mécaniques spécifiques (SE et AMF).

7.1. Titane pur commercial (CP-Ti ou T40)

L'alliage de titane CP-Ti est un alliage de titane de grade 2, dit commercialement pur (environ 99% de titane pur en masse). Ce titane dit « pur » présente sur le plan chimique des éléments incorporés, principalement le fer et l'oxygène. La composition de l'alliage est donnée dans le tableau 1.7.

C	H	O	N	Fe	Ti
0,1	0,013	0,2	0,05	0,25	Reste

Tableau 1.7 : Composition de l'alliage de titane T40 commercialement pur de grade 2 (en % massique).

Dans les alliages commercialement purs (CP), les propriétés mécaniques sont fortement dépendantes de la fraction massique d'oxygène présente dans l'alliage, l'oxygène ayant un fort pouvoir durcissant. La variation des propriétés de traction des titanes CP de grade 1 à 4 reflète ce point. Plus cette fraction est importante, plus la limite d'élasticité et la contrainte à la rupture seront élevées. Au contraire, l'allongement et donc la ductilité du matériau diminuent avec la teneur en oxygène (Tableau 1.8).

Matériau	E (GPa)	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	UTS (MPa)	Elongation (%)
Grade 1	105	170	240	24
Grade 2	105	275	345	20
Grade 3	105	380	445	18
Grade 4	105	480	550	15

Tableau 1.8 : Les propriétés mécaniques typiques du titane CP.

7.2. Ti-Nb

Récemment, de nombreuses recherches ont été menées sur les alliages mémoire de forme Ti-Nb car ce sont des candidats appropriés pour des applications biomédicales [27, 80-87]. L'effet mémoire de forme et la superélasticité dans ces alliages ont été attribués à la transformation martensitique thermoélastique entre la phase parent et la phase martensitique. Le changement de phase donnant lieu à un effet mémoire de forme a été observé pour la première fois par Baker dans l'alliage Ti-21,7Nb (at.%) [81].

L'étude menée par Kim et al. [80] sur plusieurs compositions d'alliages binaires Ti-Nb a montré l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la composition et des traitements thermomécaniques. Une identification des phases par DRX a été réalisée sur les alliages Ti-(20-29)Nb (at.%) après un recuit à 900°C pendant 30min. Les diffractogrammes montrent que les alliages Ti-20Nb (at.%), Ti-24Nb (at.%), Ti-28Nb (at.%) présentent respectivement une microstructure martensitique α'' , $\alpha'' + \beta$, et β . Ces résultats indiquent que la température de

début de transformation martensitique évolue en fonction de la teneur en Nb. La température M_s diminue de 43K pour une augmentation de 1% atomique en Nb (fig. 1.22a).

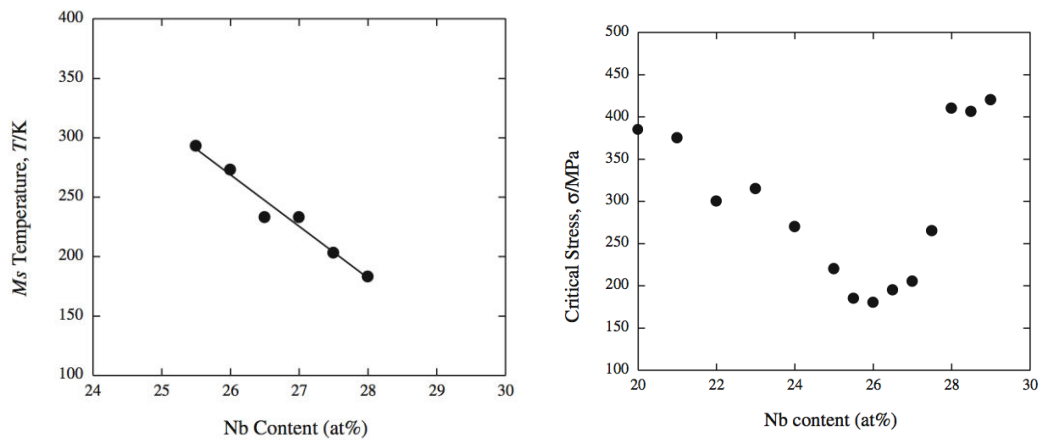


Figure 1.22 : (a) effet de la teneur en niobium sur la température M_s pour les alliages Ti-(25-28)Nb (at.%) et (b) sur la limite d'élasticité pour les alliages Ti-(20-29)Nb (at.%), recuit à 900°C pendant 30min.

Les essais mécaniques sur les alliages Ti-(20-28)Nb (at.%) montrent une diminution de l'allongement lorsque la teneur en niobium augmente. Pour une teneur comprise entre 20% et 26% en Nb, une diminution de la limite d'élasticité est aussi observée (fig. 1.22b, fig. 1.23), causée par un abaissement de la contrainte nécessaire à la réorientation des variantes de martensite. Les courbes contrainte-déformation de la figure 1.23 montrent un effet mémoire de forme pour les alliages Ti-(22-25)Nb (at.%) ainsi qu'un comportement superélastique dans les alliages Ti-(25,5-27)Nb (at.%). Aucun des deux comportements cités ci-dessus n'a été observé pour les alliages de plus haute teneur en Nb : Ti-(28-29)Nb (at.%). La contrainte critique de déformation par glissement a été supposée plus faible que la contrainte critique induisant la transformation martensitique dans les alliages Ti-(28-29)Nb (at.%). La déformation recouvrable maximum a été obtenue pour l'alliage Ti-26Nb (at.%).

Il a été mentionné que la faible déformation superélastique dans les échantillons recuits est due à la faible contrainte critique de la déformation par glissement et maclage [80]. Dans le but d'améliorer la superélasticité des alliages binaires Ti-Nb, il est nécessaire d'augmenter cette contrainte critique, par exemple par traitement thermomécanique. Un recuit basse température augmente cette contrainte critique et stabilise le comportement superélastique, grâce à une structure de sous-grains fine et d'une haute densité de dislocations réarrangées thermiquement. Les traitements de vieillissement produisant de fins précipités ω et α sont aussi efficaces pour augmenter la contrainte critique de la déformation par glissement, que pour augmenter la contrainte critique induisant la transformation martensitique [82]. Par

exemple, les alliages Ti-26Nb, Ti-27Nb et Ti-28Nb (at.%) recuits à 600°C pendant 10min puis vieillis à 300°C pendant 1h exhibent la superélasticité la plus stabilisée, à cause de l'effet combiné de l'écrouissage et de la précipitation fine de la phase ω isotherme (fig. 1.24) [88, 89].

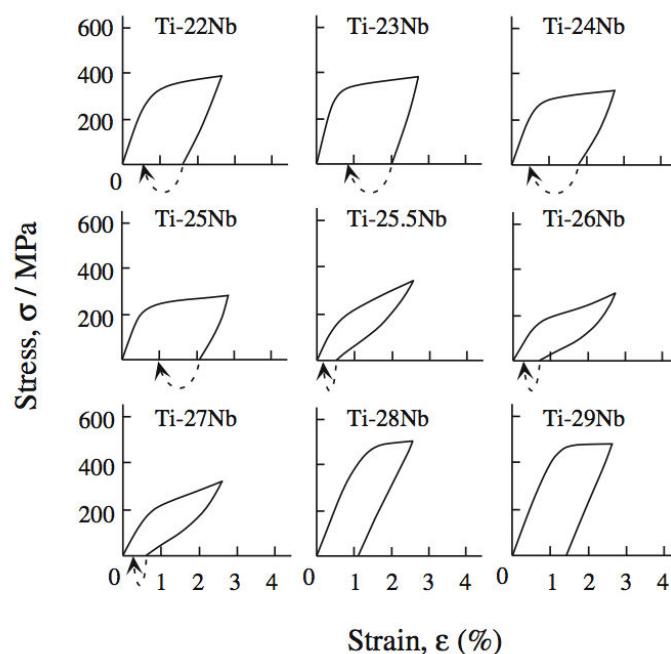


Figure 1.23 : Courbes contrainte-déformation sous charge et décharge pour les alliages Ti-(20-29)Nb (at.%) après recuit à 900°C pendant 30min.

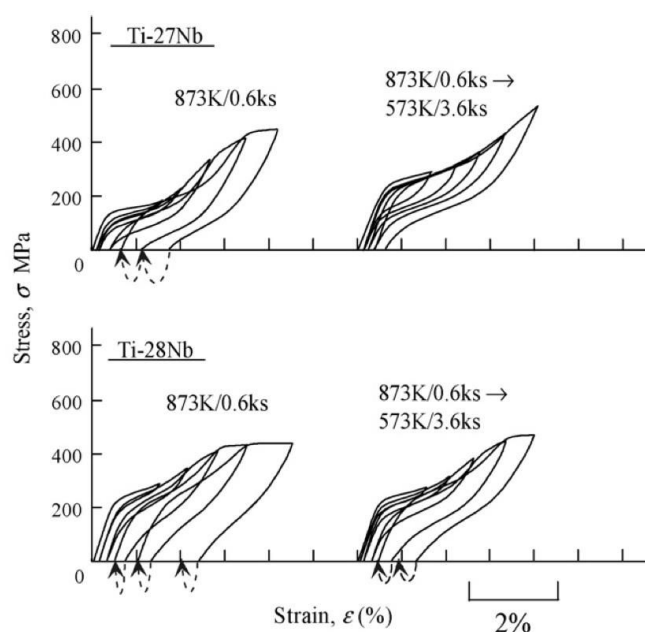


Figure 1.24 : Courbes contrainte-déformation obtenues par des essais de traction cyclique pour les alliages Ti-27Nb et le Ti-28Nb (at.%) recuits à 600°C pendant 10min et vieillis à 300°C pendant 1h [88].

Un autre moyen pour améliorer les propriétés mécaniques des alliages binaires Ti-Nb est l'ajout d'éléments d'alliage. Un grand nombre d'alliages ternaires base Ti-Nb ont été étudiés, on peut notamment citer : les alliages Ti-Nb-Sn [90] et Ti-Nb-Al [91] qui incluent un stabilisateur α comme 3^{ème} élément, l'alliage Ti-Nb-Ta [92] qui inclut un second stabilisateur β comme 3^{ème} élément, l'alliage Ti-Nb-Pd [87] qui inclut un métal noble comme 3^{ème} élément, enfin on peut également citer les alliages Ti-Nb-Zr [84] et Ti-Nb-Sc [93]. Il a été rapporté que ces alliages ternaires exhibent un comportement superélastique et mémoire de forme considérable. D'autres candidats pour les alliages ternaires base Ti-Nb sont attractifs, il s'agit de ceux comportant des éléments interstitiels tels que : l'oxygène, ou l'azote [82]. La figure 1.25a montre l'effet des éléments d'addition Ta, Zr, ou O sur la température de début de transformation martensitique (M_s) dans l'alliage Ti-22Nb (at.%). La température M_s diminue respectivement de 30, 35 et 160°C avec l'augmentation de 1% de la teneur en Ta, Zr ou O dans cet alliage. La teneur en élément d'addition influence aussi la contrainte critique de transformation martensitique et de déformation plastique (fig. 1.25b).

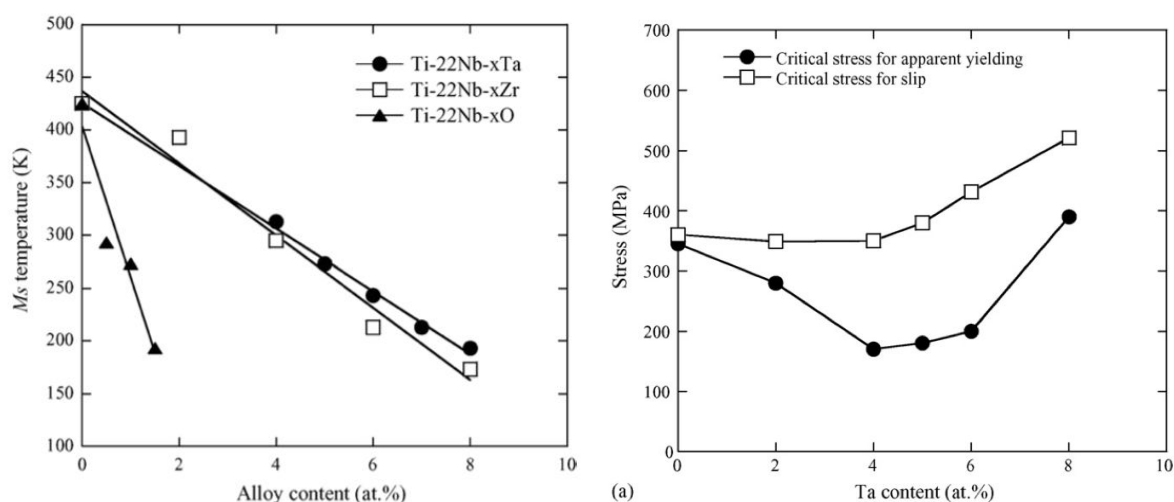


Figure 1.25 : (a) Effet de l'addition de Ta, Zr et O sur la température M_s dans l'alliage Ti-22Nb (at.%), (b) effet de la teneur en Ta sur la contrainte critique de transformation martensitique et de déformation plastique [82].

Le silicium quant à lui, est un élément prometteur dans les alliages ternaires base Ti-Nb pour des applications dans le domaine du biomédical. Le silicium agit comme un élément β -eutectogène (β -eutectoïde) et permet d'améliorer les propriétés mécaniques, tout en présentant une excellente biocompatibilité. En effet, la présence de Si augmente la contrainte critique de déformation plastique (σ_{SLIP}). Dans les alliages quaternaires base Ti-Nb-Al [94], σ_{SLIP} croît de façon linéaire de l'ordre de 330MPa par % atomique de Si jusqu'à 0,7% de Si, et reste constant au-delà de cette valeur. La saturation de σ_{SLIP} aux alentours de 0,7% est reliée à la

formation de particules incohérentes $(\text{Ti,Nb})_3\text{Si}$. Ce type de particules se forme lors des recuits d'homogénéisation et de recristallisation. De la même manière que σ_{SLIP} dans les alliages base Ti-Nb-Al, la contrainte critique de transformation martensitique (σ_{SIM}) augmente avec la teneur en silicium (230MPa par % atomique de Si) (fig. 1.26). Aussi, l'addition de Si entraîne la diminution de M_s , expliquant l'augmentation de σ_{SIM} .

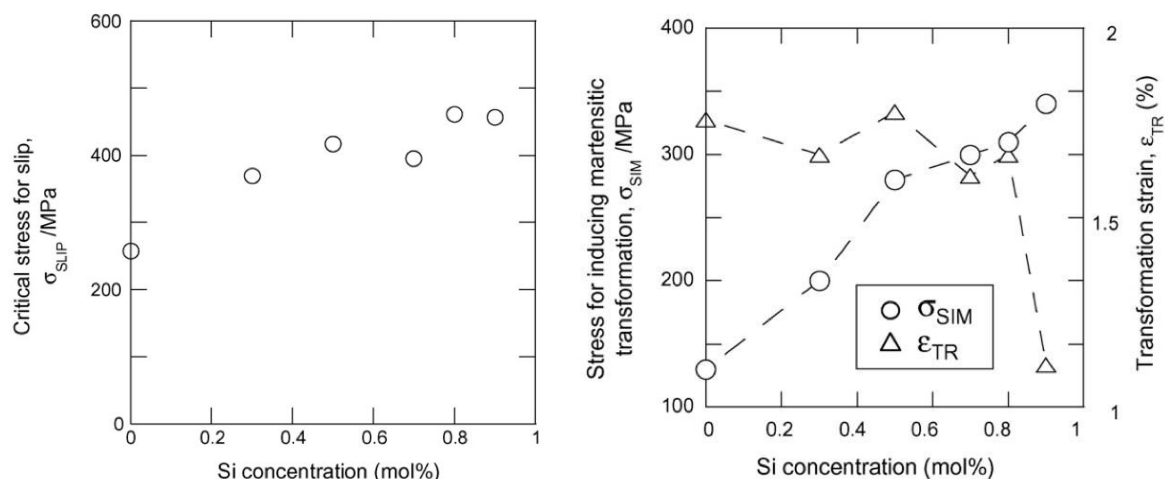


Figure 1.26 : (a) Contrainte critique pour induire la déformation plastique (b) et contrainte pour induire la transformation martensitique en fonction de la teneur en silicium pour l'alliage Ti-Nb-Al [94].

Une autre étude menée sur l'alliage Ti-26Nb-xSi [95], a montré une évolution du module d'élasticité en fonction de la teneur en Si (fig. 1.27). La diminution du module est due à la stabilisation de la phase β et à la limitation de la formation de la phase ω_{ath} , par l'ajout de silicium.

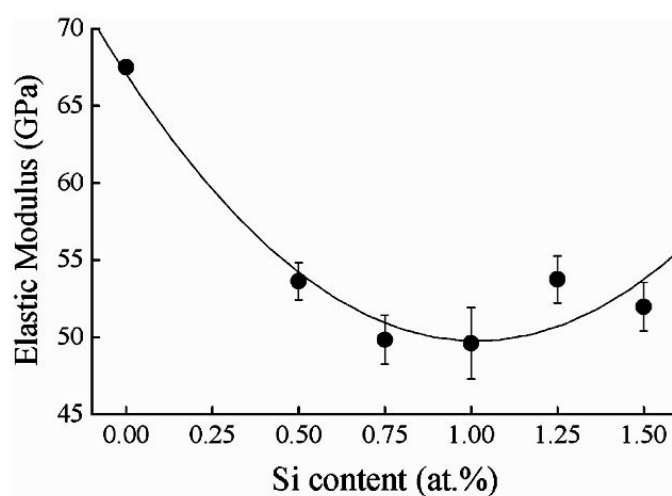


Figure 1.27 : Evolution du module d'élasticité en fonction de la teneur en silicium dans l'alliage Ti-26Nb-xSi [95].

7.3. Nitinol® (NiTi)

L'alliage Ti-Ni est proche de la composition équiatomique. Il a été découvert par W. J. Buhler et R. Wiley en 1961 [96] et baptisé NITINOL®. Le nom de NITINOL® est dérivé du symbole chimique Ni-Ti suivi de NOL, l'acronyme pour le Naval Ordonnance Laboratory où cet alliage a été développé. Les propriétés mécaniques intéressantes de cet alliage ont permis son application dans le domaine de l'aéronautique (manchons RAYCHEM). Peu d'autres applications ont été développées avant les années 90, en raison de sa mise en œuvre délicate. Un contrôle rigoureux de la composition chimique et des paramètres de fabrication s'avère nécessaire compte tenu de la dépendance des propriétés du matériau à ces facteurs. De nombreux travaux ont été menés sur le Nitinol afin de mieux comprendre l'impact de sa composition chimique et des traitements thermomécaniques sur son comportement macroscopique.

Pour la composition équiatomique, la température M_s est de 60 à 70°C. Elle évolue en fonction de la composition comme le montre la figure 1.28. Honma et al. [97] ont montré que l'ajout des éléments de transition de la série 3d (V, Cr, Mn, Fe et Co) abaisse la température M_s . Il faut noter que ces éléments d'addition influencent non seulement le comportement de la transformation, mais aussi le comportement mécanique (fragilité notamment).

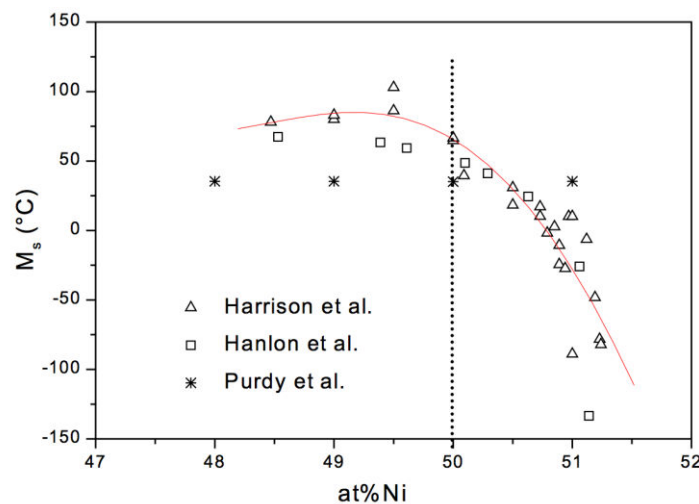


Figure 1.28 : Evolution de la température de transformation M_s en fonction de la teneur en Ni [98].

Le diagramme de phase du NiTi (fig. 1.29) et le diagramme TTT [99] montrent qu'un revenu favorise la formation de précipités comme $TiNi_3$, Ti_2Ni_3 ou encore Ni_4Ti_3 . Ces précipités sont riches en nickel, ce qui va provoquer l'appauvrissement de la matrice environnante en Ni.

L'effet des précipités a également été observé sur le comportement mécanique et plus précisément, sur le comportement pseudoélastique et l'effet mémoire de forme [100, 101].

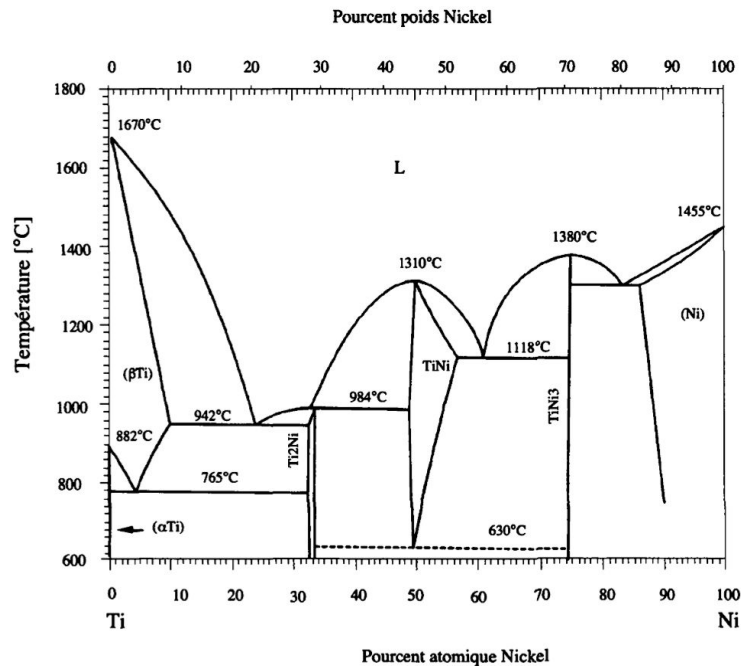


Figure 1.29: Diagramme de phase pour le système NiTi [102].

La phase haute température (austénitique) des alliages à base de NiTi présente une structure cristallographique de type B2 ou CsCl ($a=0,3015\text{nm}$) (fig. 1.30a) [103, 104]. Cette phase n'est stable que pour une gamme de composition très proche de la composition équiatomique (fig. 1.29). Lors d'un refroidissement cette phase de haute symétrie se transforme en martensite, phase de degré de symétrie plus bas et dénommée B19'. Plusieurs auteurs [105, 109] ont initialement tenté de déterminer la structure de la phase martensitique relativement complexe et sensible à la composition chimique. Seul Bührer et ses collaborateurs ont réussi à obtenir des résultats complets, ils ont confirmé sa structure monoclinique (fig. 1.30b) [109]. Kudoh et al. viennent confirmer le groupe d'espace et affiner les paramètres atomiques ($P2_1/m$, $a=0,2884\text{nm}$, $b=0,411\text{nm}$, $c=0,4665\text{nm}$, et $\beta=98,1$) [109]. La transformation martensitique peut être précédée d'une transformation de phase intermédiaire, qui conduit à la formation d'une phase appelée phase R. Elle possède une structure rhomboédrique qui résulte d'une déformation du réseau cubique de la phase austénitique [110]. Récemment, Hara et al. ont déterminé la structure cristallographique ainsi que le groupe d'espace de la phase R (Groupe d'espace $P\bar{3}1m$) [111, 112].

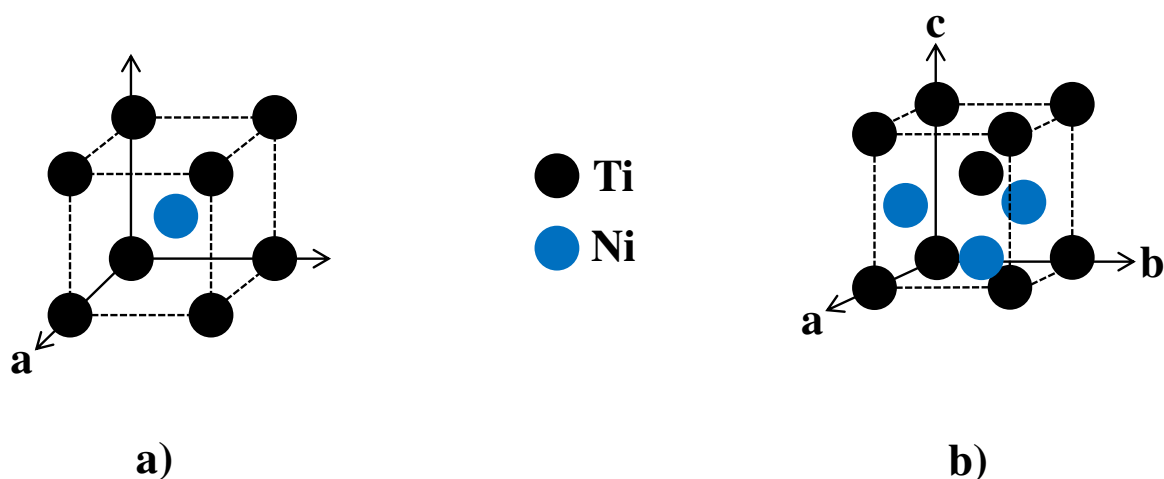


Figure 1.30 : (a) Structure de la phase mère B2 et (b) de la phase martensitique B19'

Dans ce chapitre, on a vu que les propriétés mécaniques des alliages de titane pouvaient varier en fonction de leur composition et de leur microstructure. La présente étude, menée sur différents alliages de titane, a pour but d'observer la relation entre la microstructure (notamment l'orientation cristallographique des grains) et les propriétés mécaniques (dureté, module d'Young et superélasticité) et d'évaluer les propriétés mécaniques à différentes échelles. L'ensemble des alliages de l'étude sont répertoriés avec leurs phases et comportements correspondants dans le tableau 1.9. Certains de ces alliages ne sont pas des nuances commerciales, Ti-27Nb, Ti-30Nb et le Ti-24Nb-0.5Si, ils sont donc élaborés au laboratoire. Les méthodes d'élaboration ainsi que les techniques de caractérisation permettant d'accéder aux propriétés mécaniques sont présentées dans le chapitre suivant.

Alliages	Phase	Comportement
CP-Ti	α	Conventionnel
Ti-27Nb	β	Superélastique
Ti-30Nb	β	Superélastique
NiTi SE	B2	Superélastique
Ti-24Nb-0.5Si	α''	Mémoire de forme
NiTi AMF	B19'	Mémoire de forme

Tableau 1.9 : Tableau récapitulatif des alliages de l'étude.

Références bibliographiques

- [1] H.B. Bomberger, F.H. Froes, P.H. Morton, Titanium Technology : Present Status and Future Trends, TDA, Dayton, USA, (1985) 3
- [2] B. Gelas, M. Armand, L. Seraphin, R. Tricot, Titane et alliages de titane, Techniques de l'Ingénieur M557 (1976)
- [3] M. Niinomi, Materials Science Engineering A243 (1998) 231-236
- [4] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia, Materials Science 54 (2009) 397-425
- [5] R. R. Boyer, Materials Science and Engineering A213 (1996) 103-114
- [6] G. Lütjering, J.C. Williams, Titanium, Springer (2007)
- [7] R. Boyer, G. Welsch, E.W. Collings, Materials Properties Handbook : Titanium Alloys, ASM International (1994)
- [8] C. Leyens, M. Peters, Titanium and Titanium Alloys : Fundamentals and Applications, Wiley-VCH (2005)
- [9] A. Zarkades, F.R. Larson, The science, Technology and Application of Titanium, Pergamon Press, Oxford, UK, (1970) 933
- [10] Y. Combres, Propriétés du titane et de ses alliages, Technique de l'ingénieur, traité matériaux métalliques M557 (1994)
- [11] W.G. Burgers, Physica 1, (1934) 561
- [12] J.B. Newkirk, A.H. Geisler, Acta Metallurgica (1953) 370
- [13] L. Seraphin, Réponse des alliages de titane aux traitements thermiques, mémoires scientifiques - revue de métallurgie (1965) 291-304
- [14] R. Tricot, Traitements thermomécaniques des alliages de titane pour l'aéronautique, Matériaux et Techniques (1988) 47-64
- [15] M. Long, H. J. Rack, Biomaterials 19 (1998) 1621-1639
- [16] B. Champin, B. De Gélas, Traitements thermiques des alliages de titane, Techniques de l'Ingénieur M1335 (1983)
- [17] S. Banerjee, P. Mukhopadhyay, Phase transformations: Examples from titanium and zirconium alloys (2007) 21-23
- [18] B. Revil-Baudard, Simulation du comportement mécanique des alliages de titane pour les procédés de mise en forme à froid, Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des mines de Paris (2010)
- [19] R.E. Curtis, R.R. Boyer, J.C. Williams, Transactions of the American Society for Metals (ASM) 62 (1969) 457-469

- [20] H. Margolin, J.C. Williams, J.C. Chesnutt, G. Lütjering, Titanium'80 Science & Technology, Proceedings of the 4th International Conference on Titanium (1980) 169-216
- [21] T. Furuhashi, S. Takagi, H. Watanabe, T. Maki, Metallurgical and Materials Transactions A (1996) 1635-1646
- [22] F. Prima, P. Vermaut, G. Texier, D. Ansel, T. Gloriant, Scripta Materialia 54 (2006) 645-648
- [23] P.J. Bania, J. Met. 41 (1994) 16-19
- [24] I. Weiss, S.L. Semiatin, Materials Science and Engineering A243 (1998) 46-65
- [25] Dipankar Banerjee, J.C. Williams, Acta Materialia 61 (2013) 844-879
- [26] P.D. Frost, W.M. Parris, L.L. Hirsch, J.R. Doing, C.M. Schwartz, Transactions of the American Society for Metals (ASM) 46 (1954), 231-256
- [27] H.Y. Kim, Y. Ikehara, J.I. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki, Acta Materialia 54 (2006) 2419-2429
- [28] A. Cremasco, P.N. Andrade, R.J. Contieri, E.S.N. Lopes, C.R.M. Afonso, R. Caram, Materials and Design 32 (2011) 2387-2390
- [29] M. Tane, T. Nakano, S. Kuramoto, M. Hara, M. Niinomi, N. Takesue, T. Yano, H. Nakajima, Acta Materialia 59 (2011) 6975-6988
- [30] D. De Fontaine, N.E. Paton, J.C. Williams, Acta Metallurgica 19 (1971) 1153-1162
- [31] F. Prima, Etude métallurgique d'un nouvel alliage de titane β -métastable, Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Rennes (2000)
- [32] G. Texier, Elaboration et caractérisations micro et nanostructurales d'alliages à base de titane à destination biomédicale, Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Rennes (2005)
- [33] F. Sun, Alliages nanostructurés : cas des amorphes à base d'aluminium et des bêta-métastables à base de titane, Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Rennes (2009)
- [34] T.W. Duerig, G.T. Terlinde, J.C. Williams, Titanium'80 Science & Technology, Proceedings of the 4th International Conference on Titanium (1980) 1299-1308
- [35] J.M. Silcock, Acta Metallurgica 6 (1958) 481-493
- [36] S. Banerjee, P. Mukhopadhyay, Phase transformations: Examples from titanium and zirconium alloys (2007) 50-51
- [37] Y.H. Hon, J.Y. Wang, Y.N. Pan, Materials Transactions 44 (2003) 2384-2390
- [38] B. Borie, H.L. Yakel, Acta Crystallographica A39 (1983) 287-297
- [39] S. Nag, R. Banerjee, R. Srinivasan, J.Y. Hwang, M. Harper, H.L. Fraser, Acta Materialia 57 (2009) 2136-2147

- [40] I. Thibon, Etude physico-métallurgique d'une nouvelle famille d'alliages de titane-tantale pour prothèse implantées dans le corps humain, Institut national des sciences appliquées de Rennes (1998)
- [41] J.C. Williams, B.S. Hickman, D.H. Leslie, Metallurgical Transactions 2 (1971) 477-484
- [42] B.S. Hickman, Journal of the Institute of Metals 96 (1968) 330-337
- [43] H. Nishizawa, E. Sudekai, W. Liu, H. Hashimoto, Materials Transactions JIM 39 (1998) 609-612
- [44] U.M. Naik, R. Krishnan, Titanium'80 Science & Technology, Proceedings of the 4th International Conference on Titanium (1980) 1335
- [45] H.P. Ng, A. Devaraj, S. Nag, C.J. Bettles, M. Gibson, H.L. Fraser, B.C. Muddle, R. Banerjee, Acta Materialia 59 (2011) 2981-2991
- [46] A. Devaraj, R.E.A. Williams, S. Nag, R. Srinivasan, H.L. Fraser et R. Banerjee, Scripta Materialia 61 (2009) 701-704
- [47] T. Gloriant, G. Texier, F. Sun, I. Thibon, F. Prima et J. L. Soubeyroux, Scripta Materialia 58 (2008) 271-274
- [48] D.H. Ping, C.Y. Cui, F.X. Yin, Y. Yamabe-Mitarai, Scripta Materialia (2006) 1305-1310
- [49] J. C. Williams, Titanium Technology : Present status and Future Trends, TDA, Dayton, USA, (1985) 75
- [50] Y.A. Bagaryatskii, G.I. Nosova, T.V. Tagunova, Central Research Institut of Ferrous, Akademiaa nauk S.S.S.R. (1958) 593-596
- [51] A. Ramarolahy, Etude de la transformation martensitique et des propriétés superélastiques d'alliages de titane du système Ti Nb X (X=O,N,Si), Thèse de doctorat Institut national des sciences appliquées de Rennes (2012)
- [52] E. Bertrand, Elaboration et caractérisation d'alliages biocompatibles Ti-Ta-Nb présentant des propriétés superélastiques et à mémoire de forme, Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Rennes (2011)
- [53] Flavia F. Cardoso, Peterson L. Ferrandini, Eder S.N. Lopes, Alessandra Cremasco, Rubens Caram, Journal of the mechanical behavior of biomedical materials 32 (2014) 31-38
- [54] M.S. Wechsler, M.S. Lieberman, T.A. Read, Transactions AIME (1953) 1503-1515
- [55] G. Guénin, Alliages à mémoire de forme, Techniques de l'ingénieur M350 (1996)
- [56] Bataillard L., Transformation martensitique multiple dans un alliage à mémoire de forme Ni-Ti, Thèse de doctorat, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne (1996)
- [57] D. Banerjee, J.C. Williams, Acta Materialia 61 (2013) 844-879
- [58] E. Patoor, M. Berveiller, Technologie des alliages à mémoire de forme: Comportement mécanique et mise en oeuvre. Traité des nouvelles Technologies, série Matériaux, Hermès, Paris (1994)

- [59] B. Kaouache, Analyse multiéchelles de la transformation martensitique induit par contrainte dans les alliages à mémoire de forme. Corrélation contrainte-microstructure, Thèse de Doctorat, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers (2006)
- [60] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, Métallurgie, du minerai au matériau, Dunod, Paris (2002)
- [61] Y. Liu, P.G. Mc Cormick, *Acta Metallurgica Materialia* 38 (1990) 1321-1326
- [62] K. Otsuka, X. Ren, *Progress in Materials Science* 50 (2005) 511-678
- [63] Y. Liu, Y. Liu, J.V. Humbeeck, *Scripta Materialia* 39 (1998) 1047- 1055
- [64] E. Lopez-Cuellar, G. Guénin, M. Morin, *Materials Science and Engineering A358* (2003) 350-355
- [65] G. Tan, Y. Liu, P. Sittner, M. Saunders, *Scripta Materialia* 50 (2004) 193-198,
- [66] P. Laheurte, Contribution à l'étude du comportement pseudo-élastique d'un alliage de titane bêta métastable, applications aux arcs orthodontiques, Thèse de Doctorat, Université de Metz (2003)
- [67] B. Brandes, C. Brook, *Smithells metals reference book*, Oxford University Press (1992)
- [68] W. Petry, A. Heiming, J. Trampenau, M. Alba, C. Herzig, H. Schober, G. Vogl, *Physical Review B* 43 (1991) 10933-10947
- [69] G. Simmons, H. Wang, *Single crystal elastic constants and calculated aggregate properties: A Handbook*, MIT Press, Cambridge (1971)
- [70] C. Reid, J. Routbort, R. Maynard, *Journal of Applied Physics* 44 (1973) 1398-1399
- [71] M. Herbig, 3D short fatigue crack investigation in bêta titanium alloys using phase and diffraction contrast tomography, Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon (2011)
- [72] H. Ledbetter, H. Ogi, S. Kai, S. Kim, M. Hirao, *Journal of Applied Physics* 95 (2004) 4642-4644
- [73] S. Fréour, D. Gloaguen, M. Francois, R. Guillén, E. Girard, J. Bouillo, *Materials Science Forum* 404 (2002) 723-728
- [74] S. Fréour, E. Lacoste, M. Francois, R. Guillén, *Materials Science Forum* 681 (2011) 97-102
- [75] M. Tane, S. Akita, T. Nakano, K. Hagihara, Y. Umakoshi, M. Niinomi, H. Nakajima, *Acta Materialia* 56 (2008) 2856-2863
- [76] F. Bridier, P. Villechaise, J. Mendez, *Acta Materialia* 56 (2008) 3951-3962
- [77] P. Castany, F. Pettinari-Sturmel, J. Crestou, J. Douin, A. Coujou, *Acta Materialia* 55 (2007) 6284-6291
- [78] M. Besse, P. Castany, T. Gloriant, *Acta Materialia* 59 (2011) 5982-5988

- [79] P. Castany, M. Besse, T. Gloriant, *Scripta Materialia* 66 (2012) 371-373
- [80] H.Y. Kim, H. Satoru, J.I. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki, *Materials Transactions* 45 (2004) 2443-2448
- [81] C. Baker, *Metal Science Journal* 5 (1971) 92-100
- [82] S. Miyazaki, H.Y. Kim, H. Hosoda, *Materials Science and Engineering A* 438-440 (2006) 18-24
- [83] M. Niinomi, *Journal of Artificial Organs* 11 (2008) 105-110
- [84] J.I. Kim, H.Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki, *Materials Science and Engineering A* 403 (2005) 334-339
- [85] S. Hanada, H. Matsumoto, S. Watanabe, *International Congress Series* 1284 (2005) 239-247
- [86] H.Y. Kim, T. Sasaki, K. Okutsu, J.I. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki, *Acta Materialia* 54 (2006) 423-433
- [87] D.H. Ping, Y. Mitarai, F.X. Yin, *Scripta Materialia* 52 (2005) 1287-1291
- [88] H.Y. Kim, J.I. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki, *Materials Science and Engineering A* 438-440 (2006) 839-843
- [89] M. Tahara, H.Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki, *Acta Materialia* 57 (2009) 2461-2469
- [90] E. Takahashi, T. Sakurai, S. Watanabe, N. Masahashi, S. Hanada, *Materials Transactions* 43 (2002) 2978-2983
- [91] Y. Fukui, T. Inamura, H. Hosoda, K. Wakashima, S. Miyazaki, *Materials Transactions* 45 (2004) 1077-1082
- [92] H.Y. Kim, S. Hashimoto, J.I. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki, *Materials Science and Engineering A* 417 (2006) 120-128
- [93] T. Maeshima, M. Nishida, *Materials Transactions* 45 (2004) 1101-1105
- [94] K. Masumoto, Y. Horiuchi, T. Inamura, H. Hosoda, K. Wakashima, H.Y. Kim, S. Miyazaki, *Materials Science and Engineering A* 438-440 (2006) 835-838
- [95] H.S. Kim, W.Y. Kim, S.H. Lim, *Scripta Materialia* 54 (2006) 887-891
- [96] W. Buehler, R. Wiley, *Nickel-base alloys*, USA, Patent n°3 174 851, 1961-12-01
- [97] T. Honma, M. Matsumoto, Y. Shugo, I. Yamazaki, In proceedings of the international conference on the martensitic transformations, Cambridge, Massachusetts (USA), (1979) 259-264
- [98] T.W. Duerig, K.N. Melton, D. Stoeckel, C.M. Wayman, *Engineering aspects of shape memory alloys*, Butterworth-Heinemann, London (1990)
- [99] M. Nishida, C.M. Wayman, T. Honma, *Metallurgical transactions A* 17 (1986) 1505-1515

- [100] T. Saburi, S. Nenno, Y. Nishimoto, M. Zeniya, The Iron and Steel Institute of Japan 72 (1986) 571-578
- [101] S. Miyazaki, Y. Ohmi, K. Otsuka, Y. Suzuki, Journal de physique 43 (1982) 255-260
- [102] T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett, H. Baker, Binary alloy phase diagrams, American Society for metals, Metals Park, CA, USA (1986)
- [103] D.P. Dautovich, G.R. Purdy, Phase transformations in TiNi, Canadian Metallurgical Quarterly 4 (1965) 129-143
- [104] V.N. Khachin, Y.I. Paskal, V.E. Gunter, A.A. Monasevich, V.P. Sivokha, The Physics of Metals and Metallography 46 (1979) 49-57
- [105] K. Otsuka, T. Sawamura, K. Shimizu, Physica Status Solidi 5 (1971) 457-470
- [106] R.F. Hehemann, G.D. Sandrock, Scripta Metallurgica 5 (1971) 801-806
- [107] G.M. Michal, R. Sinclair, Acta Crystallographica B37 (1981) 1803-1807
- [108] W. Buhrer, R. Gotthardt, A. Kulik, O. Mercier, F. Staub, Journal of Physics F : Metal Physics 13 (1983) 77-81
- [109] Y. Kudoh, M. Tokanami, S. Miyazaki, K. Otsuka, Acta Metallurgica 33 (1985) 2049-2056
- [110] O. Otsuka, Introduction to the R-phase transition, Engineering aspects of shape memory alloys, Butterworth-Heinemann (1990) 36-45
- [111] T. Hara, T. Ohba, K. Otsuka, In Proceedings of the international conference on the martensitic transformation Lausanne 5 (1995) 641-645
- [112] X. Zhang, H. Sehitoglu, Materials Science and Engineering A 374 (2004) 292-302

Chapitre 2 : Les techniques expérimentales

1.	Elaboration et traitements thermomécaniques	59
1.1.	Four à induction en semi-lévitiation magnétique	59
1.2.	Traitements thermomécaniques	61
2.	Mise en forme et préparation de surface	64
2.1.	Découpe et enrobage	64
2.2.	Pré-polissage mécanique.....	65
2.3.	Polissage de finition.....	65
2.4.	Révélation de la microstructure	66
3.	Caractérisation structurale.....	67
3.1.	Microscopies.....	67
3.1.1.	Microscopie optique	67
3.1.2.	Microscopie électronique à balayage	67
3.1.3.	Microscopie à force atomique	69
3.2.	Analyse microstructurale et chimique	70
3.2.1.	Diffraction des rayons X	70
3.2.2.	La spectrométrie à sélection d'énergie (EDS)	72
3.2.3.	Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD).....	74
4.	Caractérisation mécanique	77
4.1.	Essais de traction conventionnels et cycliques	77
4.2.	Indentation	78
4.2.1.	Test de microdureté	79
4.2.2.	Nanoindentation	80
	Références bibliographiques	86

Chapitre 2 : Les techniques expérimentales

La plupart des alliages étudiés durant ces travaux de thèse sont élaborés au sein du laboratoire. Afin de caractériser ces alliages et d'établir les relations entre leur microstructure et leurs propriétés mécaniques à différentes échelles, plusieurs techniques expérimentales de caractérisation sont mises en œuvre au cours de cette étude. Ce chapitre propose une description de l'ensemble des techniques employées.

Nous présenterons, dans un premier temps, la procédure mise en œuvre pour l'élaboration des alliages et les traitements thermomécaniques appliqués aux alliages de titane choisis. Nous aborderons ensuite une description des moyens de caractérisation structurale (MEB-EBSD, AFM, DRX, EDS) et mécanique (traction, indentation).

1. Elaboration et traitements thermomécaniques

1.1. Four à induction en semi-lévitation magnétique

Les alliages de composition Ti-27Nb et Ti-30Nb at.%, ont été élaborés au sein du laboratoire. L'élaboration des alliages de titane-niobium est rendue difficile par le caractère réducteur du titane et le haut point de fusion de l'élément d'alliage. La température de fusion du titane est de 1668°C et celle du niobium est de 2477°C. Ce point de fusion, parmi les plus importants du tableau périodique, classe le niobium parmi les matériaux réfractaires. Une autre difficulté de cette fusion est d'éviter l'évaporation d'un des éléments d'alliage, dans notre cas le titane ($T_{\text{vap}}=3287^\circ\text{C}$). Il est donc nécessaire d'avoir un contrôle minutieux de la température afin d'obtenir une fusion complète. De plus, le titane réagit fortement à l'oxygène et à l'azote lorsqu'il est chauffé à l'air libre, la fusion d'alliages de titane nécessite donc aussi une atmosphère inerte pour éviter toute contamination. La technique de fusion qui permet de réunir ces conditions optimales d'élaboration des alliages de titane est la fusion à induction en semi-lévitation magnétique [1].

Cette méthode permet d'élaborer les alliages à partir d'éléments à haut point de fusion en limitant le contact entre le métal à l'état liquide et le creuset (ou tulipe) en cuivre, tout en contrôlant l'atmosphère de fusion, ce qui réduit les risques de contamination, d'oxydation et de nitruration. Le principe de la méthode est schématisé sur la figure 2.1a. Le dispositif du

four est constitué d'un creuset en cuivre sectorisé qui est refroidi par un circuit d'eau. L'inducteur se présente sous forme d'un solénoïde qui entoure le creuset. Ce dernier engendre un champ magnétique à haute fréquence ($U=220V$, $I=70A$, $P=20kW$, $f=215kHz$) qui est concentré sur l'échantillon par les secteurs du creuset. En raison de la forte réactivité du titane, l'échantillon à fondre est isolé de l'atmosphère extérieure par un tube en silice. Une atmosphère inerte est obtenue à l'intérieure du tube par une succession de balayages à l'argon et de vide primaire. Ces balayages permettent de réaliser la fusion dans une atmosphère d'argon pur et d'éviter toute contamination.

Sous l'effet du champ magnétique, des boucles de courant sont induites dans les différents secteurs provoquant des courants de Foucault dans l'alliage, ce qui a pour conséquence un échauffement de la matière par effet Joule jusqu'à entrainer la fusion. Les boucles induites provoquent également des forces électromagnétiques (ou forces de Laplace) qui assurent un brassage électromagnétique permettant alors une forte homogénéisation du métal en fusion par convection. Avec l'augmentation de la puissance, le champ magnétique devient suffisamment important pour amener l'échantillon en semi-lévitation (fig. 2.1b) et limiter ainsi le contact entre le bain liquide et le creuset en cuivre. Néanmoins, il subsiste un point de contact entre le métal liquide et le creuset, justifiant l'appellation « fusion en semi-lévitation ». Afin d'assurer une homogénéité chimique, les lingots que l'on appelle aussi boutons en raison de leur forme, subissent 3 fusions successives. De plus les lingots « intermédiaires » sont retournés entre chaque fusion afin de modifier le point de contact avec le creuset.

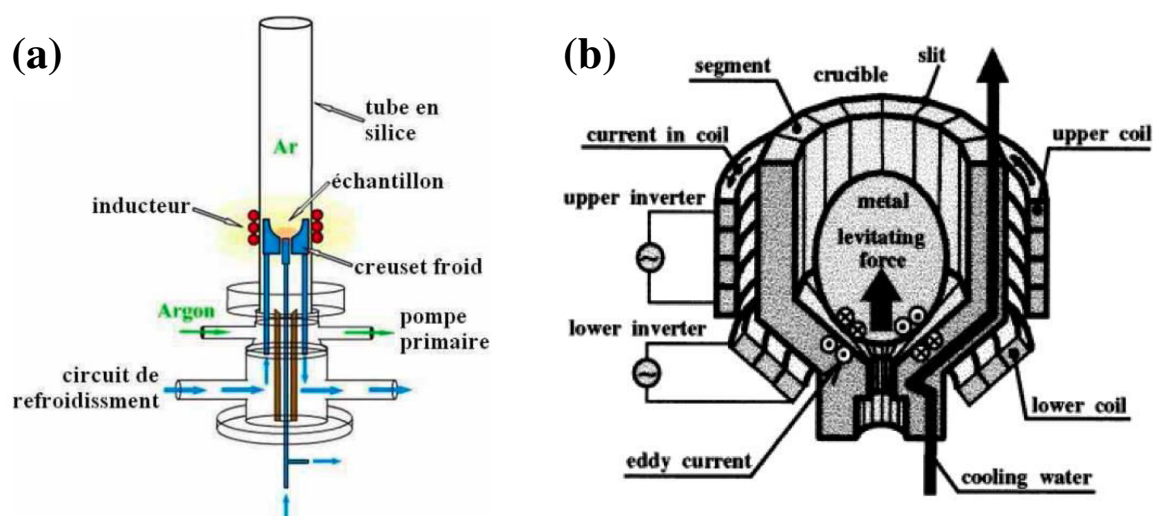


Figure 2.1 : (a) Illustration schématique du dispositif, (b) Principe de la fusion en semi-lévitation magnétique en creuset froid [1, 2].

Pour l'élaboration des échantillons, des métaux de haute pureté sont utilisés : 99,999% pour le titane et 99,9% pour le niobium. Pour optimiser l'homogénéité chimique, le niobium est découpé en petits morceaux et contenu dans un creuset en titane pour éviter la perte de métal entre les secteurs de la tulipe au début de la fusion. Les éléments d'alliage sont préalablement nettoyés à l'aide de solutions d'acides concentrées spécifiques pour limiter les impuretés et la pollution de l'enceinte du four. Les solutions de nettoyage utilisées sont les suivantes :

Solution de nettoyage du titane : 50% HF + 50% HNO₃

Solution de nettoyage du niobium : 20% HF + 40% HNO₃ + 5% H₂SO₄ + 35% H₂O

Le silicium de pureté 99.999%, est ajouté sous forme de poudre dans le creuset de titane sans protocole de nettoyage spécifique.

Les éléments d'alliage ont été pesés sur une balance de précision (10⁻⁵ g) afin d'obtenir un bouton dont la masse est comprise entre 15 et 20 grammes (fig. 2.2).



Figure 2.2 : « Bouton » réalisé par fusion à induction en semi-lévitation magnétique [3].

1.2. Traitements thermomécaniques

Après l'élaboration des échantillons dans le four à induction en semi-lévitation, plusieurs traitements thermomécaniques sont nécessaires pour obtenir la microstructure désirée :

- Recuit d'homogénéisation
- Laminage
- Recuit de recristallisation

L'ensemble des traitements thermiques est réalisé dans un four de trempe : un tube de silice dans lequel on peut contrôler l'atmosphère est placé dans un four tubulaire vertical. L'extrémité supérieure de ce tube est fermée par un capuchon, sur lequel sont soudées deux électrodes en cuivre dont la partie inférieure est quant à elle fermée par une vanne-tiroir. Un vide secondaire peut être obtenu à l'intérieur de l'enceinte à l'aide d'un système de pompage composé d'une pompe primaire et d'une pompe secondaire turbomoléculaire. Lors du recuit,

l'échantillon est placé dans une « chaussette » tissée en fil de titane, suspendue dans la zone homogène en température du four à l'aide d'une chaînette accrochée à un fil d'Alumel, lui-même relié aux deux électrodes de cuivre. A la fin du traitement thermique, on effectue une trempe. Le four est alors remis à pression atmosphérique par de l'argon afin de limiter au maximum l'oxydation des échantillons. La trempe est déclenchée par le passage d'un fort courant dans le fil d'Alumel (10A) et l'ouverture simultanée de la vanne tiroir. Lors du passage du courant, le fil d'Alumel est sacrifié et l'échantillon tombe dans le bac d'eau positionné en dessous du four (fig. 2.3).

A cause de la forte réactivité du titane avec l'oxygène et l'azote de l'air, tous ces traitements thermiques sont effectués sous vide secondaire ($\sim 10^{-6}$ mbar).

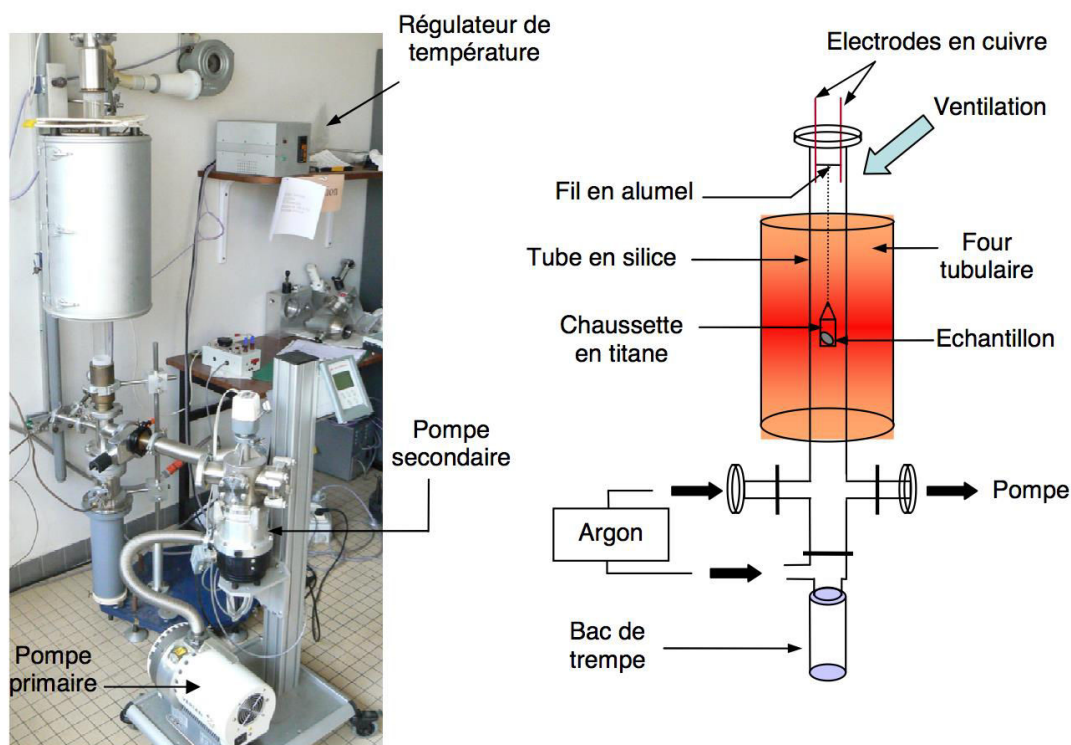


Figure 2.3 : Dispositif du four de trempe [3].

Les différents traitements thermomécaniques que nous avons appliqués aux alliages, à savoir (fig. 2.4) : recuit d'homogénéisation, laminage à froid et recuit de recristallisation, ont pour but de contrôler les phases en présence, la taille de grain et la texture. Chacun des alliages de l'étude a son propre protocole thermomécanique qui sera détaillé au début de chacun des chapitres suivants. Cependant, l'intérêt de chaque étape sera présenté de façon générale dans les paragraphes suivants.

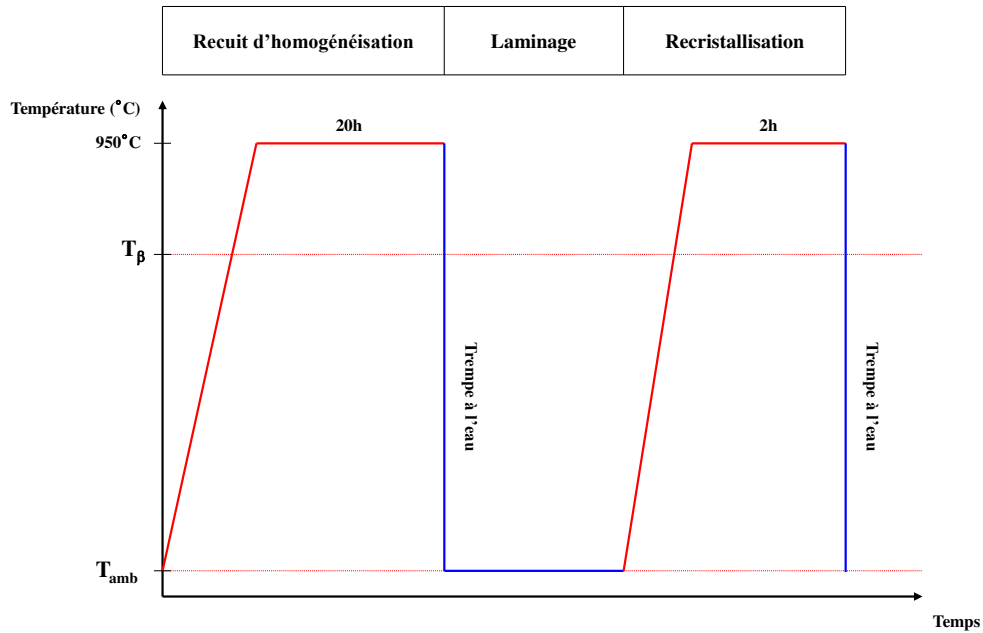


Figure 2.4 : Exemple d'un protocole thermomécanique appliqué aux alliages Ti-27Nb et Ti-30Nb (at.%).

Après la fusion, les échantillons présentent une ségrégation chimique mineure et une structure dendritique (fig. 2.5a). Un **recuit d'homogénéisation** est alors nécessaire pour atténuer ce phénomène d'inhomogénéité chimique. Ce traitement, suivi d'une trempe, consiste à réaliser un maintien isotherme des alliages à une température supérieure au transus β pour le Ti-27,30Nb, Ti-24Nb-0.5Si, et inférieure à T_β pour le CP-Ti. Il permet d'une part l'amélioration de l'homogénéité du bouton et d'autre part la conservation de la phase β à température ambiante pour le Ti-27,30Nb car il est suivi d'une trempe. La mise en solution des alliages s'effectue à 950°C pendant 20h.

Après le recuit d'homogénéisation, l'échantillon possède des grains de plusieurs centaines de microns, mais il demeure à l'intérieur des grains des squelettes de dendrite, et ce malgré un recuit long pouvant durer jusqu'à une semaine (fig. 2.5b). Un traitement mécanique de **laminage** est donc nécessaire pour briser cette structure dendritique. Il a été réalisé sur un laminoir de marque Joliot Paris qui possède deux rouleaux tournant en sens inverse à la vitesse unique de 34tr/min et de manière unidirectionnelle. La déformation s'effectue à froid en plusieurs passes successives en tournant l'échantillon entre chaque passe afin de limiter les échauffements et les fissures. Le taux de réduction τ est défini par la relation suivante :

$$\tau = \frac{(e_{initiale} - e_{finale})}{e_{initiale}} \times 100$$

Le laminage a été appliqué aux différents boutons avec un taux de laminage adapté en fonction des besoins des différentes études.

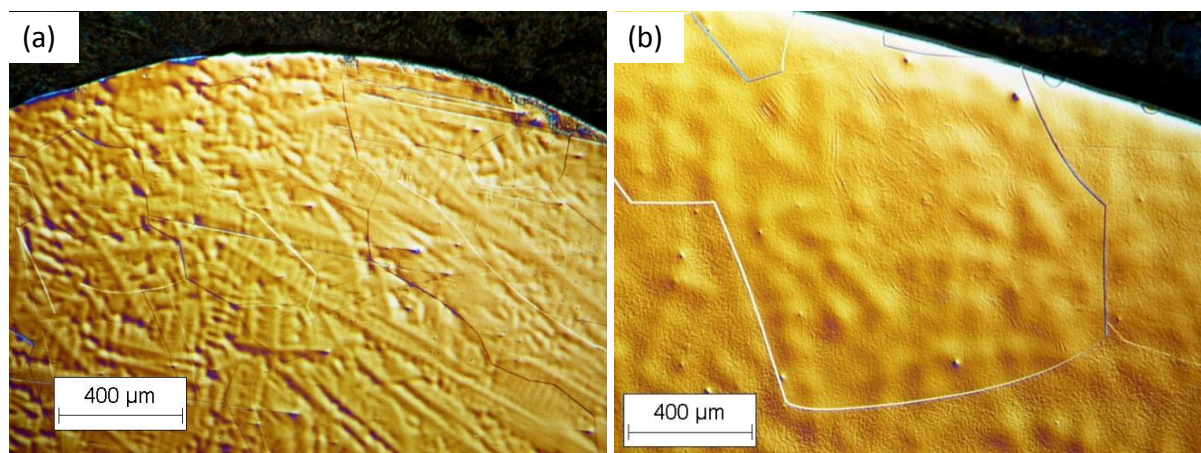


Figure 2.5 : Métallographies d'un alliage Ti-30Nb (a) après fusion, (b) après recuit d'homogénéisation à 950°C pendant une semaine.

Après le laminage, la microstructure dendritique est détruite et l'échantillon se trouve fortement écroui, un **recuit de recristallisation** permet alors de recouvrer une microstructure granulaire et de contrôler la taille des grains.

2. Mise en forme et préparation de surface

La mise en forme et la préparation de surface des échantillons sont des étapes cruciales pour les caractérisations microstructurales et mécaniques ultérieures, car elles nécessitent une surface plane, sans écrouissage et exempte de rayure.

2.1. Découpe et enrobage

Les échantillons sont généralement prélevés sur la tôle avant le recuit de recristallisation afin de limiter l'écrouissage sur la zone qui sera analysée ultérieurement. La **découpe** des échantillons est réalisée à l'aide d'une tronçonneuse de précision Struers. Afin de limiter au maximum l'échauffement et l'écrouissage, elle est effectuée sous un jet de lubrifiant composé d'eau et d'agent anti-corrosion, avec une vitesse de découpe n'excédant pas 0.005mm/s pour le titane. Pour les tôles les plus fines, un prélèvement à l'aide d'une cisaille est possible. Néanmoins, cette découpe entraîne un écrouissage important voire une déformation macroscopique de l'échantillon au niveau de la zone découpée. Elle sera donc très peu utilisée dans le cadre de nos études. La surface des échantillons est comprise entre 5mm² et 100mm² ce qui permet de les positionner au centre de la résine (dont le diamètre est de 2,5cm) lors de l'enrobage.

Cet enrobage permet de faciliter la prise en main de l'échantillon et de par la forme standard de la résine, autorise une automatisation partielle du protocole de polissage. L'échantillon est enrobé à chaud dans une résine phénolique thermodurcissable dans une enrobeuse de type CitoPress-1 Struers dont les paramètres d'enrobage sont notifiés dans tableau 2.1. Ce processus permet de limiter au maximum le retrait entre la résine et l'échantillon.

Chauffage			Refroidissement		Temps total
Temps (min)	Température (°C)	Pression (bar)	Temps (min)	Taux	Temps (min)
3	180	250	2	Elevé	5

Tableau 2.1 : Paramètres d'enrobage pour la résine phénolique thermodurcissable.

2.2. Pré-polissage mécanique

Le pré-polissage mécanique permet de mettre dans un même plan la résine et l'échantillon, c'est ce que l'on appelle l'étape de dressage. Ceci permet de retirer d'éventuelles traces de résine en surface ou encore les rayures dues au prélèvement de l'échantillon. Elle est effectuée manuellement sur des papiers abrasifs de carbure de silicium (SiC) de finesse de grains croissante (Tableau 2.2). Ce polissage est réalisé sous un courant d'eau pour assurer à la fois la lubrification et le refroidissement de la surface.

Grade du papier abrasif (UI)	Granulométrie (μm)	Usure sur la matière (μm)
1000	18	~ 78
2400	10	~ 30
4000	5	~ 15

Tableau 2.2 : Granulométrie des papiers abrasifs en SiC utilisés lors du pré-polissage [4].

2.3. Polissage de finition

Le polissage de finition a pour but d'éliminer les rayures restantes après la dernière étape du pré-polissage et d'obtenir un état de surface appelé généralement « *poli miroir* » (poli spéculaire). A ce stade, l'échantillon est exempt de rayure et possède une très finie couche d'écrouissage à sa surface. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour réaliser le polissage

de finition : mécanique, électrolytique [5] et chimique. Dans le cadre de cette étude, le polissage mécanique de finition a été utilisé.

Le polissage mécanique de finition s'effectue sur la polisseuse automatique (Struers Rotoforce-1) à l'aide d'un feutre imbibé d'une suspension abrasive calibrée. L'abrasif utilisé est une suspension colloïdale d'oxyde de silicium (SiO_2), appelée OP-S avec une taille moyenne de particule de $0,3\mu\text{m}$. La polisseuse automatique permet de contrôler la force appliquée ainsi que la vitesse de rotation du plateau. Le poli miroir est obtenu par un polissage de 30min avec une force exercée de 10N sans rotation du plateau, ce dernier étant simplement entraîné par la tête maintenant les échantillons sur le feutre. Afin de limiter au maximum la rugosité de surface, une dernière étape de polissage est effectuée à 5N pendant 10min avec une rotation du plateau à 150tr/min.

2.4. Révélation de la microstructure

Après le polissage de finition, il est nécessaire d'effectuer une attaque chimique qui permet de retirer la fine couche écrouie superficielle et de révéler la microstructure. Les solutions d'attaque ainsi que les temps d'immersion sont adaptés en fonction de la composition de l'alliage et de l'état métallurgique de l'échantillon. Dans le cas des alliages de titane étudiés, le temps d'attaque varie de 2s à 1min. Les solutions utilisées sont les suivantes :

Pour le titane pur commercial (CP-Ti): 2,5% HF, 2,5% HNO_3 et 95% H_2O .

Pour les alliages Titane-Niobium : 5% HF, 5% HNO_3 et 90% H_2O .

Pour les alliages Titane-Nickel : 5% HF, 10% HNO_3 et 85% H_2O .

L'attaque chimique provoque des différences de relief par dissolution préférentielle des joints de grain d'une même phase ou des joints d'interphase, ou encore entre les cristaux différemment orientés d'une même phase (fig. 2.6). L'ensemble des échantillons de cette étude étant monophasés, la microstructure est révélée par l'attaque préférentielle de certaines orientations cristallines.

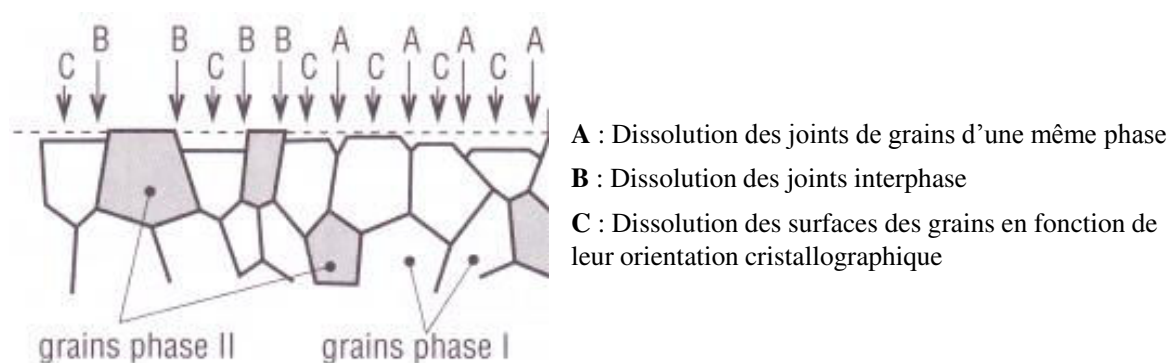


Figure 2.6 : Attaque micrographique chimique [6].

3. Caractérisation structurale

Différentes techniques ont été utilisées pour observer la microstructure à différentes échelles et suivre son évolution après les traitements thermiques et/ou mécaniques appliqués. La caractérisation structurale a été effectuée par microscopie optique, microscopie électronique à balayage et par microscopie à force atomique. La technique de l'EBSA a été utilisée quant à elle pour collecter les informations sur les orientations cristallographiques des échantillons polycristallins. La diffraction des rayons X et l'EDS ont été employés respectivement pour identifier la nature des phases et vérifier la composition chimique.

3.1. Microscopies

3.1.1. Microscopie optique

La microscopie optique est une technique de base utilisée pour contrôler et suivre l'évolution de la microstructure au cours des différents traitements thermiques et mécaniques, comme par exemple vérifier la dimension et la forme des grains. Elle se révèle aussi d'une grande importance pour contrôler l'état de surface du matériau durant la préparation métallographique. Les micrographies ont été effectuées sur un microscope optique LEICA DMRM équipé d'une caméra CCD pour des grossissements allant de x50 à x1000. De plus, ce microscope offre la possibilité d'utiliser le contraste interférentiel pour mettre en évidence de faibles variations de relief.

3.1.2. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie basée sur le principe d'interaction électrons-matière. Différents aspects peuvent être étudiés selon la nature du signal analysé émis par l'échantillon tels que le contraste topographique (électrons

secondaires), le contraste chimique et cristallographique (électrons rétrodiffusés) et la composition chimique (rayonnement X) (fig. 2.7).

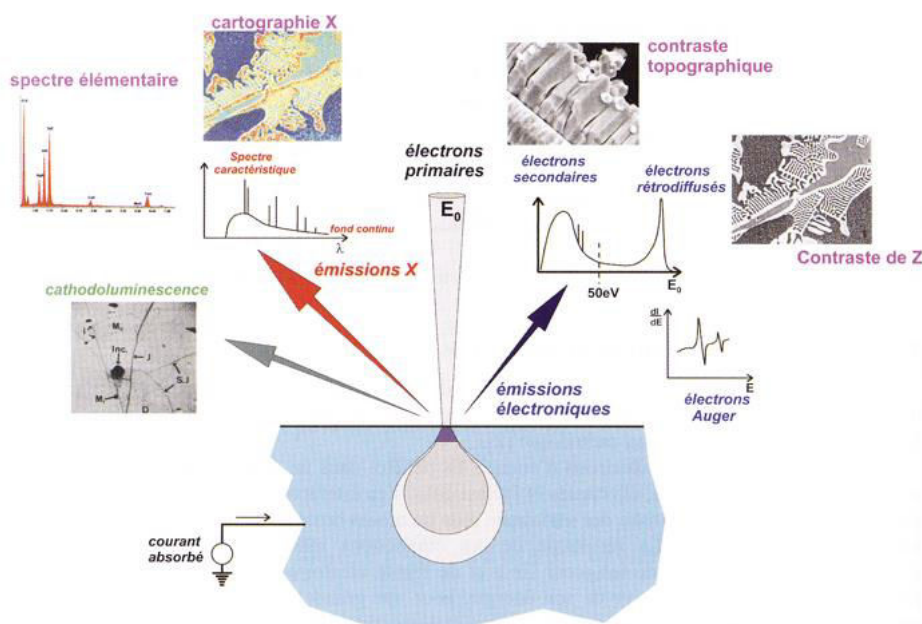


Figure 2.7 : Principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon [7].

Les observations sont effectuées avec les microscopes électroniques à balayage de marque JEOL du CMEBA (Centre de Microscopie Electronique à Balayage et microAnalyse) de l'université de Rennes 1 [8] :

- un MEB-FEG à effet de champ JSM 6301F, destiné à l'observation d'échantillons secs, conducteurs ou faiblement isolants, avec une excellente résolution, en particulier à basse tension.

- un MEB conventionnel JSM 6400, destiné à l'observation d'échantillons secs et conducteurs et à l'analyse chimique par un spectromètre de dispersion d'énergie OXFORD Link Isis. Il est aussi équipé d'un dispositif EBSD (Electron Backscattered Diffraction) de la marque TSL pour l'étude cristallographique de nos alliages.

Au-delà d'une très bonne résolution spatiale de l'ordre du nanomètre, le microscope électronique à balayage permet d'accéder aisément à une très large gamme de grandissement de $\times 10$ à $\times 100000$, voire plus, tout en ayant une profondeur de champs très importante en comparaison de la microscopie optique. Néanmoins elle nécessite une préparation de surface tout aussi importante voire même plus méticuleuse que pour la microscopie optique.

3.1.3. Microscopie à force atomique

Le microscope à force atomique (AFM pour atomic force microscope) est un type de microscope à sonde locale permettant de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon [9, 10]. Le principe de l'AFM est de mesurer les différentes forces d'interaction entre une pointe et les atomes de la surface d'un matériau (forces de répulsion ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...). La pointe en silicium de rayon 10nm est fixée à l'extrémité d'un bras de levier, aussi appelé cantilever. L'ensemble pointe-levier, appelé microlevier, est solidaire d'un tube piézoélectrique qui assure le mouvement de l'ensemble dans les trois directions de l'espace. Le détecteur utilisé pour mesurer la déflexion du cantilever est un interféromètre à fibre optique. L'extrémité de la fibre optique est positionnée à une distance $d=50\text{nm}$ environ au-dessus du microlevier. La lumière réfléchie est détectée par une photodiode et traitée comme un signal interférométrique (fig. 2.8).

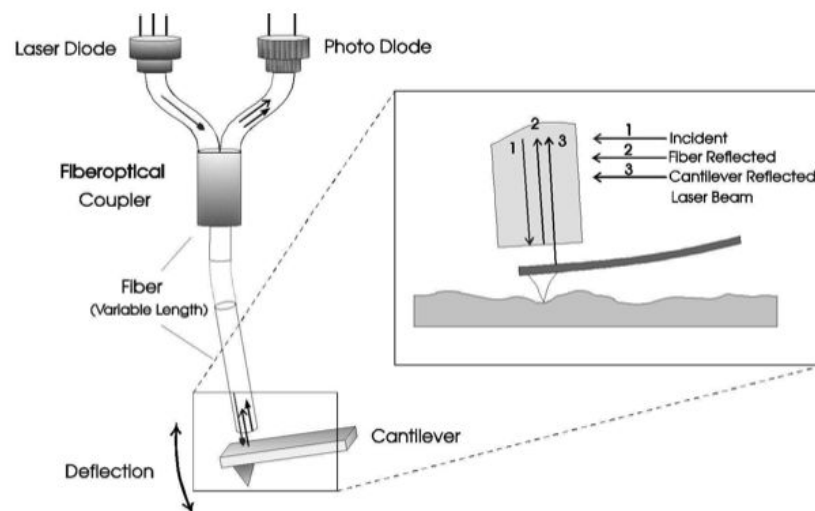


Figure 2.8 : Schéma de principe de détection de la déflexion du microlevier par interférométrie.

Différents modes d'acquisition existent en AFM : le mode contact, le mode non contact et le mode contact intermittent ou mode Tapping [11]. Les images AFM présentées ici ont uniquement été réalisées en mode Tapping.

- En mode contact, la pointe entre physiquement en contact avec la surface comme dans un dispositif palpeur. Ce mode consiste à sonder les forces de répulsion de courtes portées (quelques nm au maximum), et c'est avec ce mode qu'est obtenue

la meilleure résolution. Néanmoins, sur certains échantillons, l'usure et les déformations engendrées par la pointe perturbent la qualité des images (fig. 2.9a).

- Le mode non contact, correspond à des distances pointe surface plus importantes de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres (pas de contact physique au sens classique), pour lesquelles les forces sont attractives (Van der Waals). Le microlevier oscille « loin » de la surface avec de petites amplitudes et la surface ne peut donc pas être endommagée (fig. 2.9b).
- Le mode Tapping, de loin le plus utilisé, consiste à faire vibrer le cantilever à sa fréquence propre de résonance avec une amplitude plus grande que dans le mode non-contact. La pointe ne vient que périodiquement en contact avec l'échantillon et les forces de friction sont ainsi évitées. La résolution est un peu moins bonne que dans le mode contact (fig. 2.9c).

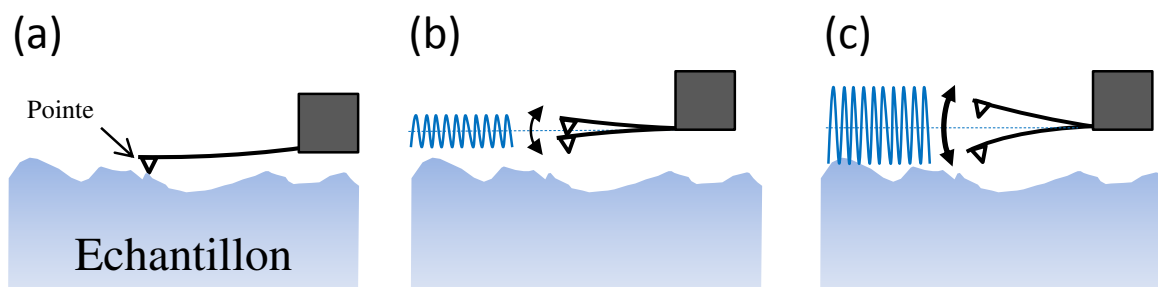


Figure 2.9 : Schéma de principe de fonctionnement d'un AFM en mode (a) contact, (b) non-contact, et (c) Tapping.

3.2. Analyse microstructurale et chimique

3.2.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une des techniques communément utilisées pour identifier les différentes phases présentes au sein d'un matériau ainsi que leurs paramètres de mailles. Elle peut aussi être utilisée pour accéder à des informations quantitatives comme la proportion relative de chacune des phases dans un alliage multiphasé par exemple. Elle peut également nous renseigner sur d'éventuels états de contrainte et de textures cristallographiques.

Le diffractomètre utilisé est un Philips PW3710 en configuration de type Bragg-Brentano (montage θ - 2θ) : la source de rayons X est fixe, l'échantillon parcourt un angle θ tandis que le détecteur se déplace d'un angle 2θ (fig. 2.9). Le rayonnement X est produit par une anode en cuivre dont les raies $K_{\alpha 1}$ (0,15406nm) et $K_{\alpha 2}$ sont isolées par utilisation d'un monochromateur

« arrière » en graphite. Les caractéristiques d'alimentation du tube sont une tension de 30 kV et une intensité de 20 mA.

Le faisceau monochromatique de rayon X utilisé en cristallographie a une longueur d'onde de même ordre de grandeur que la distance inter-réticulaire notée d_{hkl} . La diffraction de ce faisceau n'est obtenue que si la famille de plans d'indices de Miller (h k l) est en position de diffraction définie par l'angle de Bragg (fig. 2.9b). Cette loi de Bragg est traduite par la formule suivante :

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda$$

Avec,

- θ_{hkl} l'angle d'incidence appelé angle de Bragg
- d_{hkl} la distance inter-réticulaire
- n l'ordre de diffraction (nombre entier)
- λ la longueur d'onde des rayons X

L'intensité diffractée par une famille de plans dépend de la valeur du facteur de structure, $F(h,k,l)$. Ce facteur prend en compte la position et la nature des atomes dans la maille ce qui se traduit par des réflexions d'intensités différentes voire des extinctions. Le tableau 2.3 permet de répertorier les règles géométriques pour quelques symétries cristallines.

Structure du cristal	Conditions de réflexion
Primitif	Tous les h, k, l
Cubique centré	(h + k + l) pair
Cubique à faces centrées	h, k, l tous pairs ou impairs
Hexagonal compact	h + 2k = 3n, l pair h + 2k = 3n ± 1, l impair h + 2k = 3n ± 1, l pair

Tableau 2.3 : Règles géométriques pour qu'il y ait diffraction [12].

Cette méthode peut être appliquée à un échantillon massif polycristallin formé de petits grains. Les grains de nos échantillons étant orientés au hasard, il existe toujours une famille de plans {hkl} donnant lieu à diffraction [6].

Les diffractogrammes sont présentés sous forme d'une courbe donnant l'intensité en fonction de l'angle 2θ . La position, l'intensité et la forme des pics sont analysées et comparées avec

celles de base de données. Ces informations renseignent ainsi sur le type de structure cristalline, les paramètres de maille et la nature de la ou des phases. Les différentes phases en présence dans l'échantillon pourront être identifiées si celles-ci sont en quantité suffisante (on estime qu'une fraction volumique inférieure à 5% sera difficilement détectable en diffraction X) et si la taille des objets diffractants n'est pas trop petite.

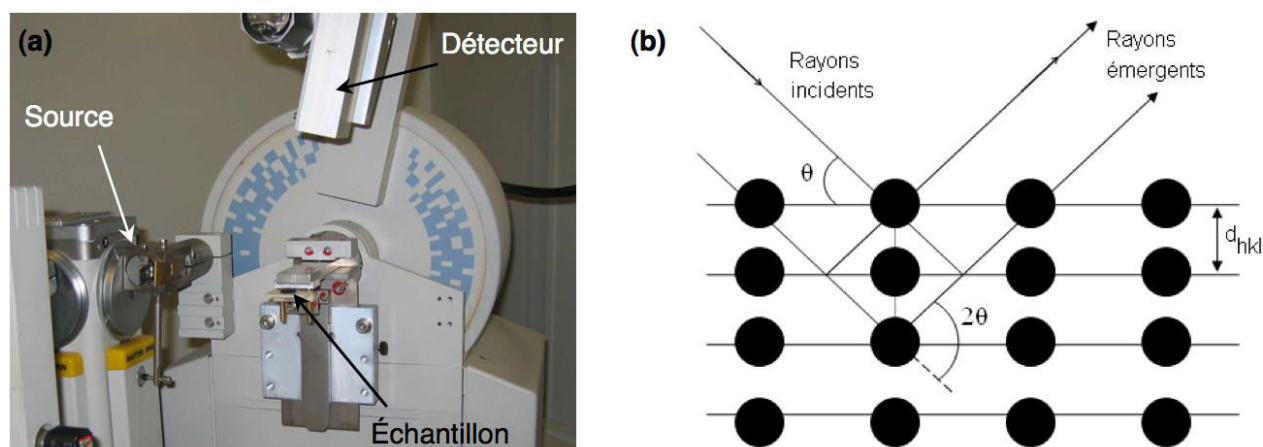


Figure 2.9 : (a) Diffractomètre en méthode des poudres Philips PW3710, (b) schéma de principe de la diffraction des rayons X [3].

3.2.2. La spectrométrie à sélection d'énergie (EDS)

Le MEB utilisé est équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie permettant l'analyse chimique des échantillons par microanalyse de l'émission des rayons X. Ces analyses EDS permettent de contrôler la répartition des éléments chimiques en surface de l'échantillon vérifiant ainsi leur état d'homogénéité.

Lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons incidents et la surface de la matière, un spectre d'émission X est obtenu (fig. 2.7). Le spectromètre EDS analyse globalement l'ensemble du spectre de rayons X et la distinction entre les divers rayonnements se fait ultérieurement par une sélection énergétique dans la chaîne électronique. Néanmoins, l'efficacité (ou rendement) de détection est limitée par l'absorption de la fenêtre de séparation aux faibles énergies et par la non-absorption dans la diode du détecteur aux hautes énergies (fig. 2.10).

Les analyses qualitatives et quantitatives sont obtenues par le traitement du spectre. L'analyse qualitative de l'échantillon, permettant d'identifier les éléments présents, est donnée par la position en énergie (ou en longueur d'onde) des raies caractéristiques du spectre X.

L'intensité des raies caractéristiques dépend de la teneur massique des éléments constituant l'échantillon [13]. Le spectre global d'une zone montre les éléments présents. Cependant, cela ne montre pas leur localisation exacte, des pointés d'analyse le permettent.

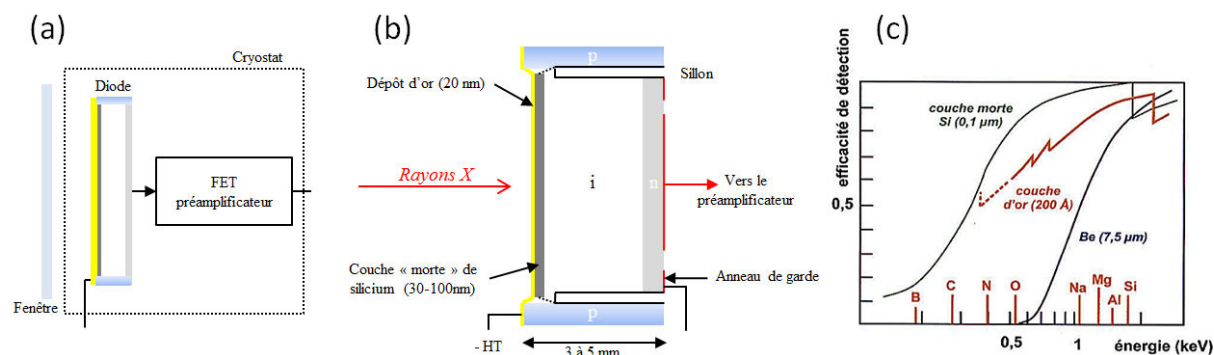


Figure 2.10 : (a) Schéma du détecteur d'un spectromètre à sélection d'énergie, (b) structure d'une diode Si(Li), (c) courbe d'efficacité de détection de la diode [7].

Les conditions opératoires sont importantes pour la fiabilité et la reproductibilité des analyses qualitatives et quantitatives en EDS. Tout d'abord, l'échantillon doit être conducteur, plan et poli dans la mesure du possible. En effet, une surface rugueuse (au sens microscopique, avec des défauts de planéité de l'ordre du micron) entraîne des modifications importantes de l'émission X primaire et donc des erreurs sur les concentrations calculées. La tension d'accélération est définie avant les analyses en fonction des échantillons à étudier. Pour les échantillons massifs, on utilise systématiquement 20 kV afin de pouvoir détecter tous les éléments du tableau périodique du bore (B) jusqu'à l'uranium (U). La distance de travail (WD : Working Distance), dépend du microscope utilisé et de la géométrie du détecteur EDS dans la chambre. Dans notre cas, le JEOL JSM6400 présente un montage horizontal de l'échantillon et du détecteur (fig. 2.11), avec une distance de travail fixée à 15mm.

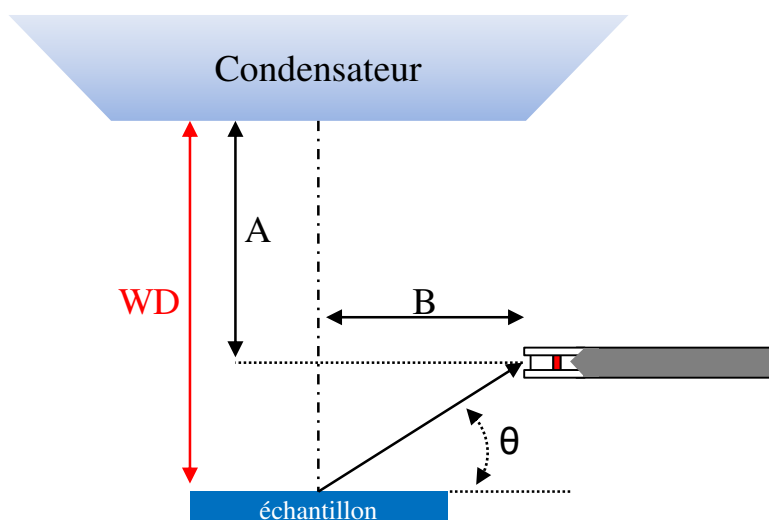


Figure 2.11 : Positionnement géométrique d'un spectromètre EDS [7].

3.2.3. Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)

La technique de diffraction des électrons rétrodiffusés (ou EBSD), couplée à un microscope électronique à balayage, est une méthode d'analyse cristallographique locale. L'EBSD est un outil relativement récent, parfaitement adapté pour effectuer des cartographies d'orientations cristallographiques. Cette technique permet ainsi l'étude de la relation d'orientation entre les grains adjacents, la texture cristalline locale, la nature des joints de grains et les systèmes de maillage. Le principe de cette méthode de mesure est illustré sur la figure 2.12.

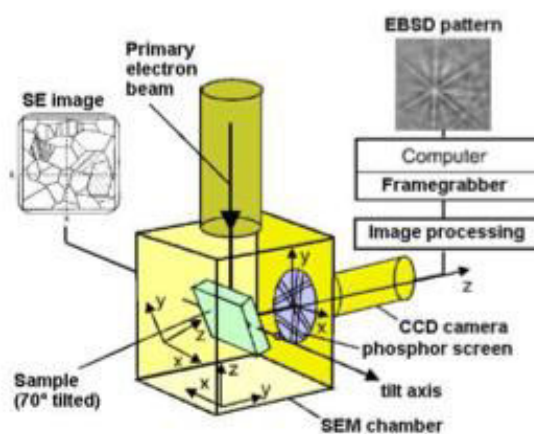


Figure 2.12 : Dispositif expérimental de l'EBSD [3].

Un faisceau d'électrons focalisé est envoyé sur la surface à analyser. Sous l'effet des interactions élastiques et inélastiques avec les atomes de la cible, une partie des électrons incidents est diffusée par l'échantillon dans un large domaine angulaire à proximité de sa

surface [14] et une fraction des électrons incidents est rétrodiffusée hors de la cible. Parmi ces électrons, certains sont en condition de Bragg avec les différentes familles de plans atomiques. Ces électrons sont alors diffractés et forment deux cônes de diffraction fortement ouverts, appelés cônes de Kossel. Puisque les angles de Bragg des électrons sont petits et que la distance entre l'échantillon et l'écran de détection est grande, l'intersection de ces cônes avec le plan d'enregistrement donne deux lignes droites. Ces lignes sont appelées bandes de Kikuchi. Elles sont recueillies sur un écran phosphorescent et l'acquisition se fait avec une caméra CDD (fig. 2.13).

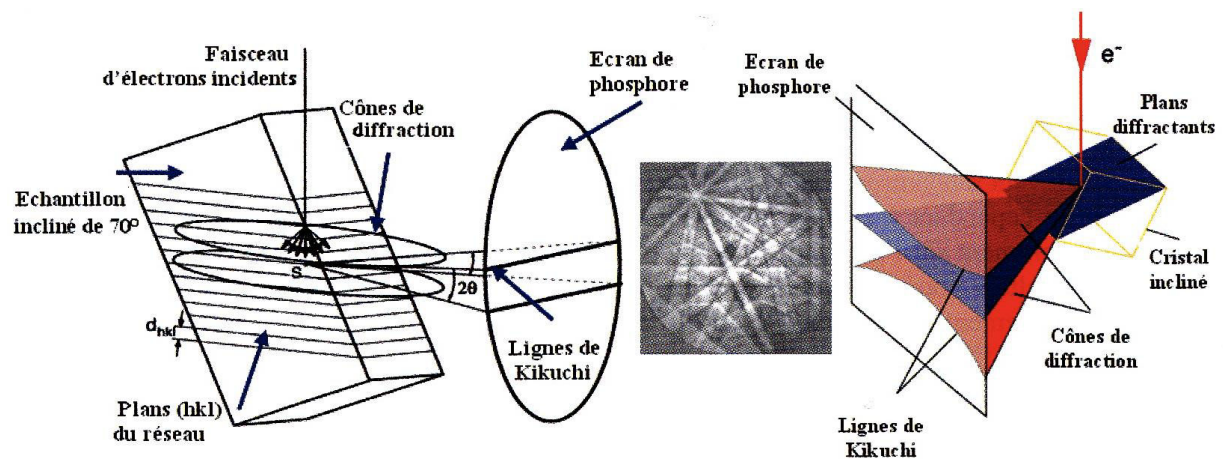


Figure 2.13 : Principe de formation des lignes de Kikuchi en EBSD [7].

La distance entre les lignes de Kikuchi est inversement proportionnelle aux distances interréticulaires (d_{hkl}). En d'autres termes, les bandes de diffraction sont d'autant plus étroites (et aisément détectables) qu'elles correspondent à des plans de bas indices. Pour un polycristal sur lequel est focalisé le faisceau, la diffraction des électrons rétrodiffusés se produit non pas sur une mais sur plusieurs familles de plans cristallins. Elle conduit donc à la formation de plusieurs paires de bandes qui donne un diagramme de Kikuchi (fig. 2.14).

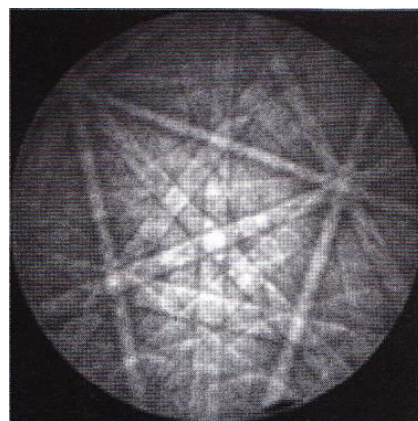


Figure 2.14 : Exemple de diagramme de Kikuchi [7].

Le processus d'indexation d'un diagramme de Kikuchi passe par une transformation mathématique de l'image en un diagramme de Hough où chaque point correspond à l'intersection des lignes de Kikuchi et donc à un pôle cristallographique particulier. Il est alors plus aisé de procéder au repérage des pôles les plus intenses et donc à l'indexation du cliché. Pour chaque point de la surface, cette analyse permet d'identifier la phase en présence et son orientation cristallographique codée via trois angles d'Euler (fig. 2.15).

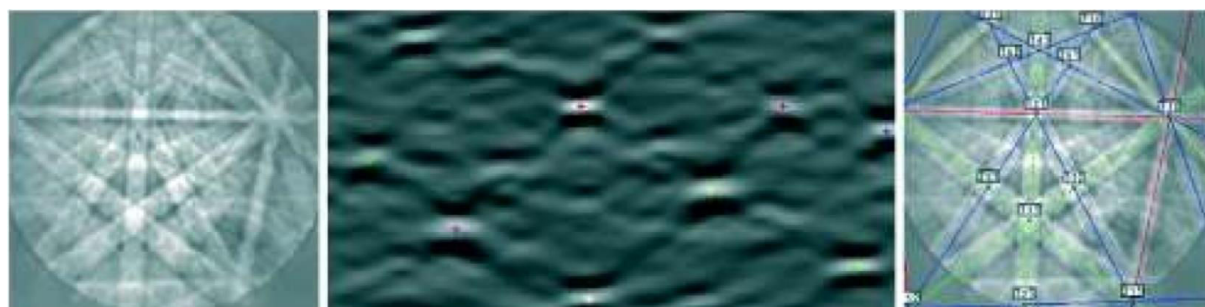


Figure 2.15 : Transformation d'image par l'opérateur de Hough et indexation des bandes correspondantes.

Pour obtenir une diffraction optimale, une préparation appropriée doit être effectuée pour les échantillons. La qualité des clichés de Kikuchi et la fiabilité de l'indexation dépendent fortement de la qualité de la surface de l'échantillon. Il faut en particulier veiller à éliminer tout écrouissage superficiel et à limiter au maximum l'oxydation de la surface. L'échantillon est ensuite placé dans l'enceinte du microscope incliné à 70° par rapport au faisceau incident de manière à recueillir un maximum d'électrons rétrodiffusés. La tension d'accélération choisie est de 20kV et la distance de travail est fixée à 24mm. Les données sont acquises grâce au logiciel OIM (Orientation Imaging Microscopy) développé par TSL. Les résultats obtenus sont présentés sous forme de cartographie IPF (Inverse Pole Figure) de surface 500 x 250mm et nous renseignent sur les orientations cristallographiques locales (fig. 2.16).



Figure 2.16 : Cartographie EBSD sur du titane commercialement pur (CP-Ti Grade 2).

4. Caractérisation mécanique

4.1. Essais de traction conventionnels et cycliques

La caractérisation du comportement mécanique est effectuée par des essais de traction. Ces essais sont utilisés pour déterminer les caractéristiques mécaniques des matériaux telles que le module d'Young (E), la limite d'élasticité (σ_e), la résistance maximum (σ_{\max}) et l'allongement à rupture (A). Dans le cas particulier des alliages à mémoire de forme et superélastiques, l'analyse de l'allure de la courbe de traction, à l'image des travaux réalisés par Duerig [15], permet de déterminer les seuils de contrainte à partir desquels la déformation est accommodée par la réorientation de la martensite ou la transformation de phase.

Les essais de traction uniaxiale ont été réalisés sur une machine de traction de type INSTRON 3369 (fig. 2.17). Le pilotage de la machine et l'acquisition des données se fait par l'intermédiaire du logiciel Bluehill 2. Les essais sont effectués conformément à la norme E 8M-04 [16]. Ils ont été réalisés avec un taux de déformation de 10^{-4} s^{-1} ce qui correspond à un déplacement de la traverse de 0,0015mm/s. Un extensomètre à couteaux (Instron base 10mm) est positionné sur la partie utile de l'éprouvette. Il est employé en début de traction pour étudier avec précision la partie élastique (mesure du module d'Young) des courbes conventionnelles et la partie pseudo-élastique des alliages SE et AMF. Au-delà de 9,5 % de déformation, l'extensomètre est retiré et l'essai est poursuivi jusqu'à rupture de l'échantillon. Afin de minimiser les risques de glissement des couteaux lors de l'essai, les éprouvettes sont nettoyées avec une solution HF/HNO₃ puis polies au papier 1000 (granulométrie de 18 μm).

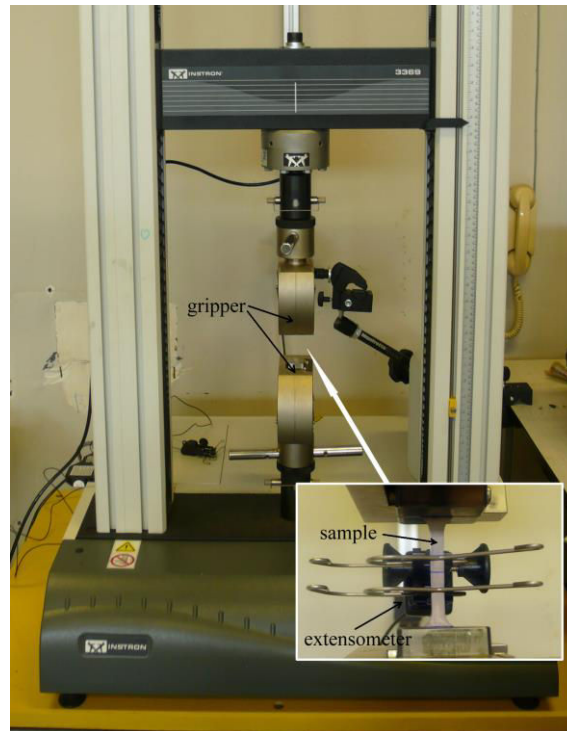


Figure 2.17 : Machine de traction Instron 3369 [2].

Afin de disposer de résultats comparables entre les différents alliages, les essais sont effectués sur des éprouvettes de traction normalisées, dont les cotes sont données sur la figure 2.18. Pour vérifier la reproductibilité des résultats, les essais ont été réalisés sur cinq éprouvettes au minimum et des moyennes ont été calculées pour les différentes caractéristiques mécaniques des échantillons analysés.

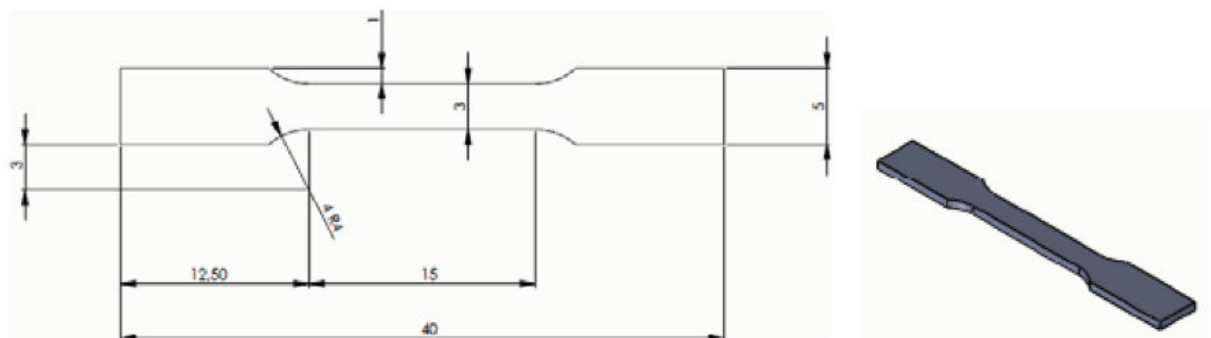


Figure 2.18 : Plan et schéma d'une éprouvette de traction [17].

4.2. Indentation

Mesurer la dureté des alliages est une préoccupation importante des métallurgistes, qui a conduit au développement de nombreuses méthodes d'essais dans le but d'accéder à cette propriété. Le type de test utilisé durant ce travail de thèse est le type quasi statique : un objet – qu'on nomme indenteur - de grande dureté (donc de faible déformabilité, typiquement

diamant) et de géométrie connue (cône, sphère, pyramide...) est pressé contre la surface du matériau dont on cherche à déterminer la dureté (l'échantillon). Il s'agit donc de déterminer la résistance à la pénétration locale du matériau étudié. En fonction de la charge appliquée via l'indenteur, on peut distinguer : la macro indentation (>10N), la micro indentation (de 0,1 à 10N) et la nano indentation (<1N). Le nom de l'essai (Vickers, Berkovitch, Rockwell, etc.) dépend du type d'indenteur utilisé.

La macro et la micro indentation sont considérées comme des indentations conventionnelles, pour lesquelles on mesure la taille de l'empreinte résiduelle après le retrait de l'indenteur. La nano indentation quant à elle permet la mesure continue de la charge et du déplacement de l'indenteur, ce qui permet de traiter notamment les couches minces ou les matériaux traités en surface, car le volume sondé est moindre que dans le cas conventionnel. Via cette technique pointue on obtient, outre la dureté, des informations supplémentaires, telle que le module d'élasticité du matériau.

Les essais de micro indentation et de nano indentation sont présentés dans les paragraphes qui suivent.

4.2.1. Test de microdureté

En plus des tests de traction classiques, la caractérisation du comportement mécanique de nos alliages est complétée par des mesures de dureté Vickers sur un microduromètre équipant un microscope Mitutoyo HM112. Le pénétrateur est constitué d'un diamant ayant la forme d'une pyramide à base carrée dont l'angle au sommet vaut 136°. La dureté Vickers est liée à la longueur de la diagonale de l'empreinte résiduelle (d en mm) et à la charge appliquée (P en kg) par la relation :

$$HV = \frac{2P \sin(\frac{136}{2})}{d^2} = 1,8544 \frac{P}{d^2}$$

Le logiciel d'exploitation incorpore la formule précédente si bien qu'à partir de la mesure de la taille de l'empreinte on obtient directement la valeur de la dureté. Le cycle d'indentation utilisé comporte une mise sous charge en 8s, un maintien de 5s à la charge choisie (ici la charge appliquée est comprise entre 1N et 5N), puis enfin une décharge en 4s. Afin d'obtenir une bonne statistique, chaque mesure est répétée 5 fois.

4.2.2. Nanoindentation

La nanoindentation est un test d'indentation dans lequel la profondeur de pénétration est mesurée (en nanomètres) en continu lors de l'application de la charge. En dehors de l'échelle de déplacement, la caractéristique distinctive de la plupart des essais de nanoindentation est la mesure indirecte de la zone de contact (zone réelle où se fait le contact indenteur-matériau étudié). Dans les tests d'indentation classiques, la zone de contact est calculée à partir de mesures des dimensions de l'empreinte résiduelle à la surface de l'échantillon après la décharge. Dans les essais de nanoindentation, la surface de contact est déterminée de façon indirecte à partir de la connaissance de la géométrie de l'indenteur et de la profondeur de pénétration.

Au cours d'un essai d'indentation instrumentée, la force ainsi que le déplacement de l'indenteur dans le matériau sont continûment enregistrés, puis représentés sur une courbe force-pénétration. Cette courbe d'indentation représente un cycle de charge-décharge, non superposées lorsque l'essai laisse une empreinte permanente en surface (fig. 2.19). La première partie est la courbe de charge correspondant à la pénétration de l'indenteur. Celle-ci se termine lorsque l'indenteur atteint sa charge maximale P_{\max} ou sa pénétration maximale h_{\max} . La deuxième partie représente la courbe de décharge. Elle correspond au retrait de l'indenteur. L'analyse d'un cycle permet d'obtenir un grand nombre d'informations. Certaines d'entre elles sont accessibles par simple lecture sur la courbe d'indentation : la profondeur de pénétration totale h_{\max} et la profondeur de l'empreinte résiduelle h_p (h_p pour « permanent depth »).

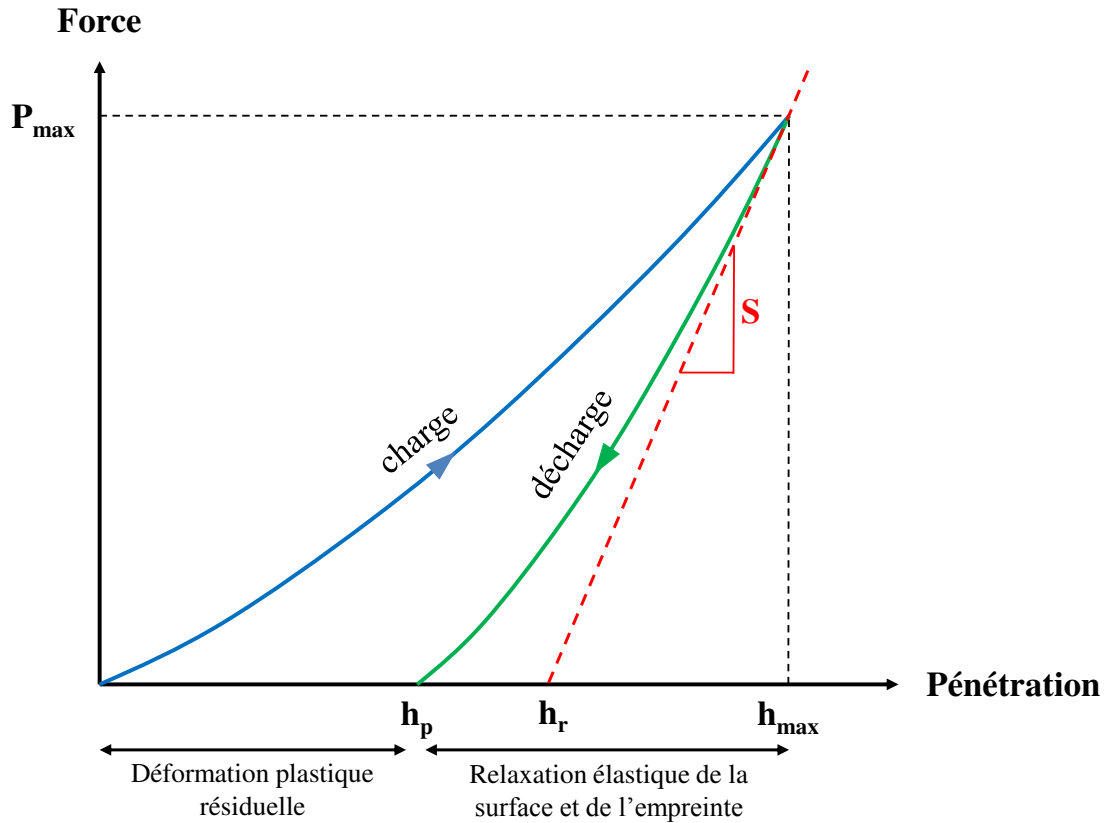


Figure 2.19 : Exemple d'une courbe charge-déplacement.

D'autres données moins accessibles nécessitent une analyse plus approfondie de la courbe charge-déplacement. En traçant la tangente à la courbe de décharge au point de charge maximum P_{\max} , et en considérant l'intersection de cette tangente avec l'axe des abscisses, il est possible d'obtenir l'enfoncement h_r . A partir de la tangente à la courbe de décharge, nous pouvons aussi déterminer la raideur de contact S entre l'indenteur et l'échantillon. L'enfoncement de la ligne de contact par rapport à la surface initiale est désigné par h_s (fig. 2.20). La quantité $h_{\max} - h_p$ est la relaxation élastique totale à l'intérieur et à l'extérieur de l'empreinte au cours de la décharge [18]. Toute la difficulté réside dans la décorrélation de la relaxation ayant lieu sous l'empreinte de celle provenant de la relaxation de surface, c'est-à-dire qu'il s'agit de déterminer la profondeur sous contact ou profondeur vraie h_c à charge maximale.

$$h_c = h_{\max} - h_s \text{ avec } h_s = \varepsilon \frac{F_m}{S}$$

Ces données ont été reportées sur deux figures pour deux types de pointes : Berkovich (fig. 2.20) et sphérique (fig. 2.21).

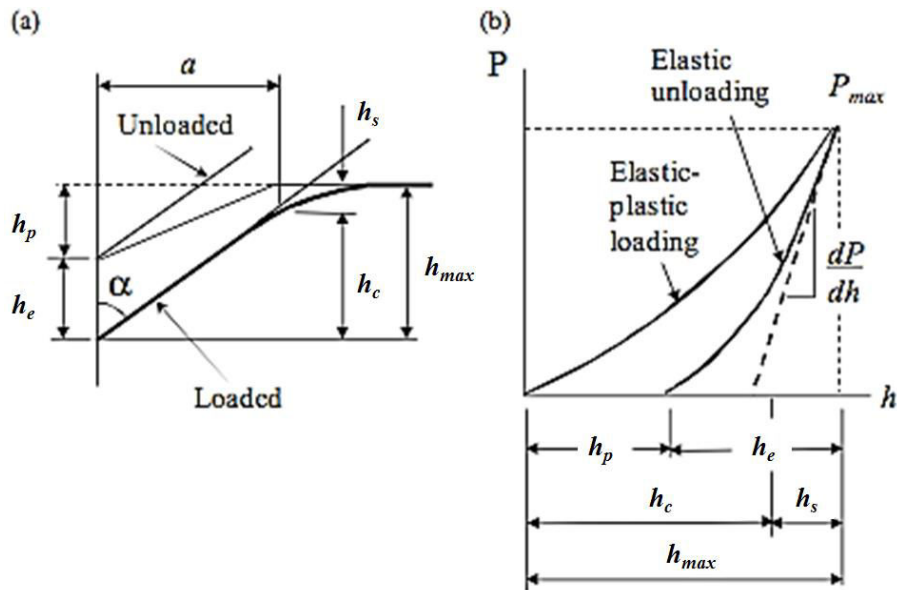


Figure 2.20 : Pour un cycle complet charge-décharge avec un indenteur conique : (a) schéma de l'indenteur et de la surface de l'échantillon, (b) courbe charge-déplacement correspondante montrant à la fois la réponse à la charge et à la décharge [18].

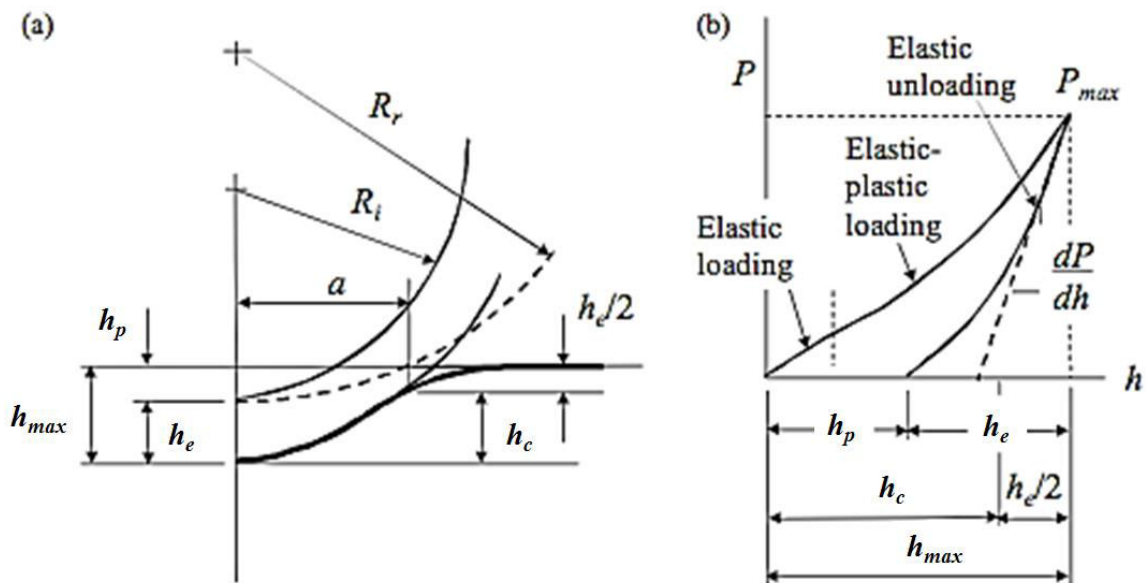


Figure 2.21 : Pour un cycle complet charge-décharge avec un indenteur sphérique : (a) schéma de l'indenteur et de la surface de l'échantillon. (b) courbe charge-déplacement correspondante pour un échantillon élasto-plastique montrant à la fois la réponse à la charge et à la décharge [18].

Cette étape de dépouillement de la courbe de nanoindentation est cruciale, car à partir de l'ensemble des données extraites de la courbe d'indentation, ainsi qu'en tenant compte de la géométrie de l'indenteur et des paramètres d'essai, il est possible de déterminer les propriétés élastiques et plastiques du matériau testé. Toutefois, la détermination de ces propriétés nécessite auparavant de définir précisément l'aire de contact projetée sous charge. L'obtention

de cette aire n'est pas simple car sa lecture directe sur une courbe de nanoindentation n'est pas possible. En revanche, si le profil exact de l'indenteur ainsi que la hauteur sous contact (h_c) sont parfaitement connus, il est alors possible de déterminer l'aire de contact projetée à partir de relations géométriques (Tableau 2.4). Cette méthodologie a été développée par Oliver & Pharr [19] dans les années 90 et a été utilisée lors de nos essais.

Indenter type	Projected area	Semi- angle θ (deg)	Effective cone angle α (deg)	Intercept factor ε	Geometry correction factor β
Sphere	$A \approx \pi 2R h_c$	N/A	N/A	0.75	1
Berkovich	$A = 3\sqrt{3}h_c^2 \tan^2 \theta$	65.27°	70.3°	0.75	1.034
Vickers	$A = 4h_c^2 \tan^2 \theta$	68°	70.3°	0.75	1.012
Knoop	$A = 2h_c^2 \tan \theta_1 \tan \theta_2$	$\theta_1 = 86.25^\circ$ $\theta_2 = 65^\circ$	77.64°	0.75	1.012
Cube corner	$A = 3\sqrt{3}h_c^2 \tan^2 \theta$	35.26°	42.28°	0.75	1.034
Cone	$A = 4h_c^2 \tan^2 \alpha$	α	α	0.727	1

Tableau 2.4 : Aires projetées et facteurs de correction géométrique pour différents types d'indenteur [18].

Dans le cadre de la nanoindentation, du fait de la mesure en continu du déplacement de l'indenteur, la dureté est donc mesurée sous charge. L'expression de la dureté, notée par la suite H , est définie comme le rapport entre la force appliquée P sur l'indenteur et l'aire de contact sous charge projetée A_c , et est donné par l'équation suivante :

$$H = \frac{P}{A_c}$$

La détermination du module d'élasticité s'appuie sur l'analyse de la courbe au déchargement car le retrait de l'indenteur est conditionné par le retour élastique dû à l'élasticité du matériau [19, 20, 21]. La méthode s'appuie sur la théorie de Hertz [22, 23] reprise par Bulyshev [24] et développée ensuite par Sneddon [25]. Elle prévoit que la pente au début du déchargement peut s'écrire en fonction de l'aire de contact et du module réduit sous la forme :

$$S_u = \left(\frac{dP}{dh} \right)_{h=h_{max}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_R \sqrt{A_c}$$

La formule de Sneddon est valable pour tout indenteur axisymétrique. Plus tard, King [26] a montré que cette relation pouvait être valable pour d'autres indenteurs de section non-circulaire. Il propose d'introduire un facteur correctif β (Tableau 2.4) qui tient compte de la non axisymétrie de l'indenteur.

$$S = \frac{dF}{dh} = 2\beta E_R \sqrt{\frac{A_c}{\pi}}$$

Le module d'élasticité réduit (E_R) est extrait de cette relation. Etant donné que le module d'élasticité réduit est une contribution de l'élasticité de l'échantillon et de l'indenteur, nous en déduisons le module d'élasticité (E_i) du matériau à partir de la relation suivante [27]:

$$\frac{1}{E_R} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu_s^2}{E_s}$$

où les indices i et s font référence aux caractéristiques de l'indenteur et de l'échantillon. Ici l'indenteur est en diamant avec un coefficient de Poisson de 0.07 et un module d'élasticité de 1142GPa. Pour les échantillons base titane de l'étude un coefficient de Poisson de 0.34 a été utilisé.

En plus des propriétés mécaniques usuelles de dureté et de module élastique, une courbe d'indentation permet d'accéder à d'autres informations intéressantes comme le travail élastique (W_{el}) et le travail plastique (W_p) par des mesures d'aires sous la courbe (fig. 2.22).

Les essais de nanoindentation ont été réalisés avec le Nano Hardness Tester (NHT) de CSM Instruments (fig.2.23) utilisant le modèle d'Oliver-Pharr [19] avec les paramètres suivants :

- Pointe Berkovich et pointe sphérique ($r=10\mu m$) en diamant
- Vitesse d'approche : 2000 nm/min
- Temps de charge et de décharge : 30s
- Incrément de charge linéaire
- Pente au contact : 80%

Le NHT est doté d'un microscope optique permettant de sélectionner la zone à indenter. Une table motorisée X-Y avec une précision de repositionnement de $1\mu m$ permet de programmer des réseaux complexes d'indentation.

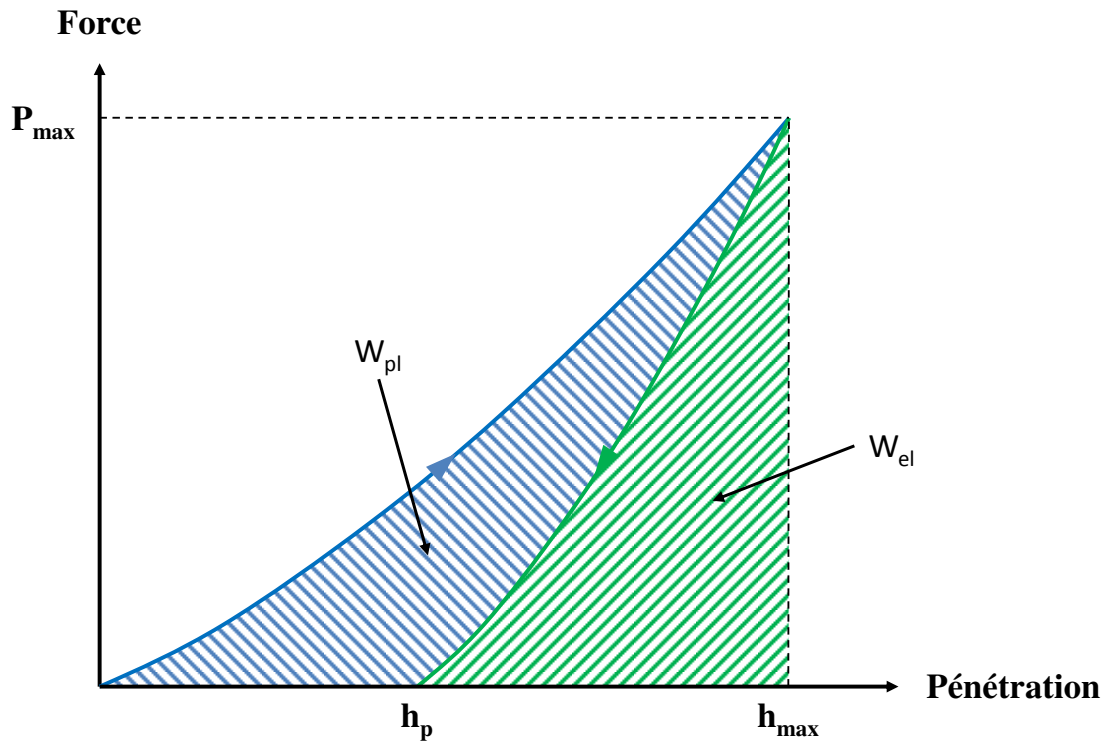


Figure 2.22 : Représentation schématique du travail plastique W_{pl} et du travail élastique W_{el} à partir d'une courbe charge-déplacement [18].

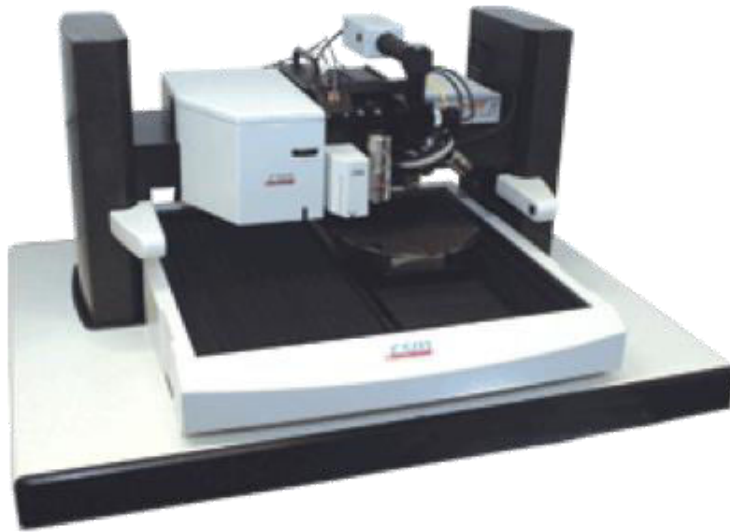


Figure 2.23 : Image de la plateforme Nano Hardness.

Références Bibliographiques

- [1] A. Morita, H. Fukui, H. Tadano, S. Hayashi, J. Hasegawa, M. Niinomi, *Materials Science and Engineering A280* (2000) 208-213
- [2] F. Sun, *Alliages nanostructurés : cas des amorphes à base d'aluminium et des beta-métastables à base de titane*, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Rennes (2009)
- [3] M. Besse, *Elaboration et caractérisation d'alliages à base de titane de type Gum Metals en vue d'adapter leurs propriétés superélastiques aux applications biomédicales*, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Rennes (2010)
- [4] Fiche technique équivalence Grit USA/Europe FEPA et taille de grain
- [5] J. Pokorný, A. Pokorný, *Métallographie, Techniques de l'ingénieur M90* (1994)
- [6] J. Barralis, G. Maeder, *Precis Métallurgie, Elaboration, structures-propriétés, normalisation*, Afnor-Nathan (2005)
- [7] F. Brisset, *Microscopie électronique à balayage et Microanalyses*, EDP Sciences (2008)
- [8] <http://www.cmeba.univ-rennes1.fr>
- [9] G. Binnig, C. Quate, C. Gerber, *Physical Review Letters* 56 (1986) 930-933
- [10] C. Quate, *Surface Science* 299 (1994) 980-995
- [11] J-C. Rivoal, C. Frétiigny, *Microscopie à Force Atomique (AFM), Techniques de l'ingénieur R1394* (2005)
- [12] <http://economie.u-bourgogne.fr/elearning/ressources-elearning.html>
- [13] F. Charlot, A. Crisci, L. Maniguet, F. Robaut, F. Roussel-Dherbey, *Le point sur la microanalyse X, Spectra Analyse* 256 (2007) 22-43
- [14] J.L. Pouchou, *Introduction à l'analyse EBSD : principes généraux et mise en œuvre dans un MEB, L'analyse EBSD-Principes et applications*, EDP Sciences (2004) 1-24
- [15] T.W. Duerig, J. Albrecht, D. Richter, P. Fischer *Acta Metallurgica* 30 (1982) 2161-2172
- [16] ASTM E 8M-04, *Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials*, Annual Book of ASTM Standard, vol.03.01 (2004) 86-109
- [17] E. Bertrand, *Elaboration et caractérisation d'alliages biocompatibles Ti-Ta-Nb présentant des propriétés superélastiques et à mémoire de forme*, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Rennes (2011)
- [18] A.C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation*, Springer New-York (2011)
- [19] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *Journal of Materials Research* 7 (1992) 1564-1583
- [20] M.F. Doerner, W.D. Nix, *Journal of Materials Research* 1 (1986) 601-609

- [21] J.L. Loubet, J.M. Georges, G. Meille, Vickers Indentation Curves of elastoplastic materials, Microindentation techniques in materials science and engineering, American society for testing and Materials, Philadelphia (1986) 72-89
- [22] H. Hertz, On the contact of elastic solids, J. Reine Angew. Math. 92 (1881) 156-171. Translated and reprinted in English in Hertz's Miscellaneous Papers, Macmillan & Co., London (1896)
- [23] H. Hertz, On hardness, Verh. Ver. Beförderung Gewerbe Fleisses 61 (1882) 410. Translated and reprinted in English in Hertz's Miscellaneous Papers, Macmillan & Co., London (1896)
- [24] S.I. Bulychev, V.P. Alekhin, M.K. Shorshorov, A.P. Ternovskii, G.D. Shnyrev, Determining Young modulus from the indenter penetration diagram, Industrial Laboratory (USSR) (English translation of Zavodskaya Laboratoriya) 41 (1975) 1409-1412
- [25] I.N. Sneddon, International Journal of Engineering Science 3 (1965) 47-57
- [26] R. King, International Journal of Solids and Structures 23 (1987) 1657-1664
- [27] S. Timoshenko, J.N. Goodier, Theory of Elasticity, McGraw-Hill, New-York (1951)

Chapitre 3 : Détermination des figures inverses de pôles en module d'Young (EIPF) et en dureté (HIPF) par couplage des techniques de nanoindentation et d'EBS

1.	Introduction.....	91
2.	Protocole expérimental et caractérisations préliminaires.....	92
3.	Mise en place du protocole de nanoindentation.....	96
3.1.	L'effet de taille (ISE : Indentation Size Effect)	96
3.2.	Prise en compte du fluage	99
4.	Méthodologie de mise en forme des résultats : EIPF et HIPF.....	101
5.	Résultats	102
5.1.	Titane pur commercial (CP-Ti)	102
5.1.1.	Propriétés mécaniques à l'échelle micrométrique	102
5.1.2.	Propriétés mécaniques à l'échelle submicrométrique	103
5.1.2.a.	Figures inverses de pôles en module (EIPF)	103
5.1.2.b.	Figures inverses de pôles en dureté (HIPF)	104
5.1.3.	Discussion	105
5.2.	Alliages de titane-niobium : Ti-27Nb et Ti-30Nb	108
5.2.1.	Propriétés mécaniques à l'échelle micrométrique	108
5.2.2.	Propriétés mécaniques à l'échelle submicrométrique	109
5.2.2.a.	Figures inverses de pôles en module (EIPF)	109
5.2.2.b.	Figures inverses de pôles en dureté (HIPF)	110
5.2.3.	Discussion	111
6.	Conclusion	114
	Références bibliographiques.....	116

Chapitre 3 : Détermination des figures inverses de pôles en module d'Young (EIPF) et en dureté (HIPF) par couplage des techniques de nanoindentation et d'EBSD

1. Introduction

Dans le but d'identifier la relation entre l'orientation cristallographique d'un grain et ses propriétés mécaniques dans les phases α et β du titane, la nanoindentation a été corrélée à l'EBSD (diffraction des électrons rétro-diffusés). L'étude a été menée sur 3 alliages de titane polycristallins : le Ti-27Nb et le Ti-30Nb (%at), de structures cubiques centrées (phase β), et le titane de pureté commerciale CP-Ti, de structure hexagonale compacte (phase α).

L'analyse EBSD a permis d'obtenir des cartographies d'orientations cristallographiques de différentes zones polycristallines sur chaque échantillon. Les surfaces étudiées sont de l'ordre de quelques dizaines de μm^2 et couvrent donc plusieurs grains. Des tests de nanoindentation en pointe Berkovich et en pointe sphérique ont ensuite été réalisés dans la plupart des grains indexés en EBSD, permettant de mesurer simultanément la dureté et le module d'élasticité de chacun des grains ciblés. Puisque la nanoindentation sonde un très petit volume autour de l'indenteur et laisse une empreinte résiduelle relativement restreinte, l'indentation d'un quasi-monocristal est assurée lorsque la taille des grains est suffisamment importante (au moins 3 fois supérieure à la taille de l'empreinte résiduelle) et que l'essai est effectué au cœur du grain. Cette dernière condition a pour but d'amoindrir autant que faire se peut l'influence des joints de grains et des grains voisins sur la zone sondée. L'utilisation d'alliages de titane polycristallins permet d'obtenir une bonne statistique de par la variété d'orientations cristallographiques présentes dans les échantillons. Pour améliorer encore la distribution de ces orientations, les essais ont été menés à la fois dans le plan de laminage et dans le plan transverse.

Les résultats des essais de nanoindentation et des cartographies EBS ont été croisés et présentés sous forme de figures inverses de pôles en dureté (HIPF) ou en module (EIPF), ce qui permet - pour un grain individuel ou même une zone complète - d'obtenir rapidement et de manière très visuelle l'information sur la propriété mécanique souhaitée et sur l'orientation cristallographique simultanément.

2. Protocole expérimental et caractérisations préliminaires

Les alliages de titane Ti-27Nb et Ti-30Nb ont été élaborés dans un four à induction à semi-levitation, ils ont ensuite subi un recuit d'homogénéisation à 950°C pendant 20h, suivi d'une trempe. Puis, ils ont été laminés à froid avec un taux de 50% avant de subir un recuit de recristallisation de 2h à 950°C, suivi d'une trempe afin de maintenir la phase β à température ambiante dans son état métastable. Le titane commercialement pur (CP-Ti grade 2 ou T40) a été extrait d'une barre de 25mm de diamètre et laminé avec un taux de 50%, avant de subir un recuit de recristallisation de 2h à 850°C suivi d'une trempe. La température du traitement thermique du CP-Ti a été volontairement abaissée en dessous de la température du transus β pour garantir un matériau entièrement α .

Dans cette étude, un relativement faible taux de laminage (50%) a été appliqué aux alliages. Les différentes raisons de ce choix sont les suivantes :

- Ce taux de réduction est suffisamment faible pour conserver une épaisseur d'échantillon appréciable ($\cong 3$ mm) permettant d'effectuer assez facilement des cartographies EBS dans le plan transverse ;
- Limiter le taux de laminage a pour conséquence de limiter la texture, ce qui permet d'obtenir, après recristallisation, une meilleure distribution d'orientations cristallographiques ;
- Enfin, ceci permet également d'obtenir, toujours après recristallisation, une taille de grain suffisamment grande pour réaliser des essais de nanoindentation éloignés des joints de grain.

L'étape du laminage n'est pas négligeable car elle permet de réaliser une homogénéisation mécanique de l'échantillon : elle brise notamment les squelettes de dendrite demeurant dans les grains après le recuit d'homogénéisation et influe directement sur la taille de grain qui sera obtenue après traitement de recristallisation. Une étude de l'évolution de la taille de grains recristallisés en fonction du taux de laminage appliqué a donc été réalisée

afin d'obtenir le meilleur compromis taille de grains/structure homogène/épaisseur d'échantillon suffisante (fig. 3.1). Les résultats ont montré qu'un faible taux de laminage (<10%) écrouit uniquement la surface, ce qui est visible sur la courbe par la différence de taille de grain entre le plan de laminage et le plan transverse. En effet, seule la surface de l'échantillon sera concernée par la formation de nouveaux germes alors que les grains à cœur ne subiront aucune déformation. Le laminage ne produit donc pas une déformation homogène dans l'ensemble de l'échantillon. De plus la structure dendritique, en dessous de 30% de laminage, n'est pas complètement brisée. Pour garantir une homogénéisation mécanique ainsi qu'une épaisseur de tôle supérieure à 3mm, il faut donc augmenter le taux de laminage jusqu'à 50%.

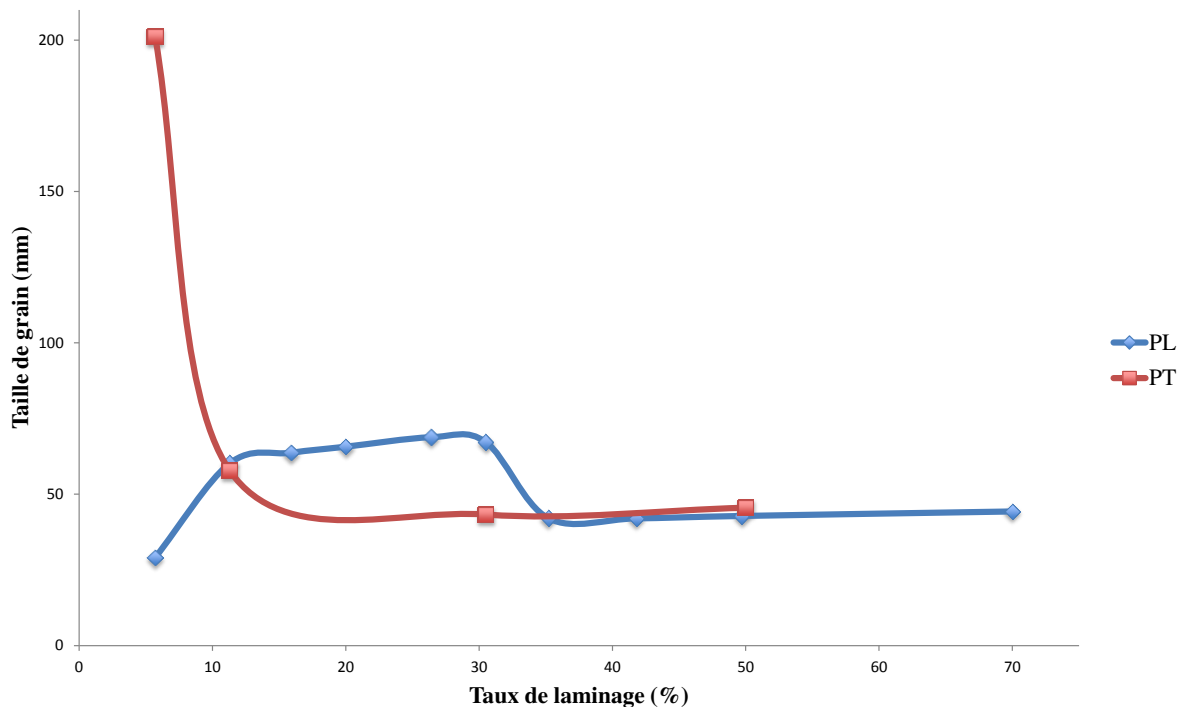


Figure 3.1 : Courbe de l'écrouissage critique du Ti-27Nb sur le plan de laminage (PL) et sur le plan transverse (PT).

Après l'élaboration et les traitements thermomécaniques, les échantillons subissent une préparation de surface méticuleuse afin de pouvoir effectuer les caractérisations structurales et mécaniques. La surface des échantillons Ti-27/30Nb et CP-Ti est préparée par polissage mécanique jusqu'à obtention d'un « *poli miroir* », suivi d'un polissage chimique. En effet, le polissage mécanique dans les alliages de titane est connu pour induire un important écrouissage en surface. Ces déformations résiduelles entraînent une détérioration de la qualité

des cartographies EBSD. Une attaque chimique est alors nécessaire pour éliminer cette couche délétère et faire apparaître la microstructure (fig. 3.2).

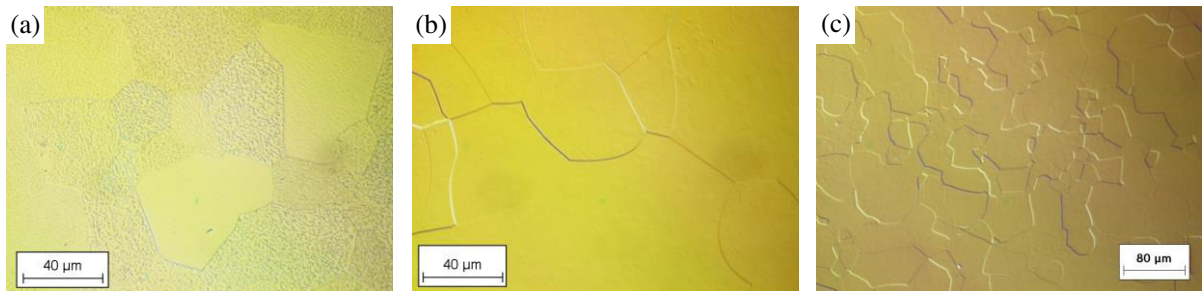


Figure 3.2 : Métallographies du (a) CP-Ti, (b) Ti-27Nb, (c) Ti-30Nb.

Avant de débiter les caractérisations mécaniques, deux analyses complémentaires sont effectuées en routine afin de vérifier la structure cristallographique et l'homogénéité de nos échantillons, ce sont respectivement l'analyse DRX et l'EDS.

La caractérisation DRX a permis de constater que le titane CP-Ti et les alliages Ti-27,30Nb (at.%) présentaient respectivement une structure cristallographique α et β (fig. 3.3). Les paramètres de maille des différentes structures cristallographiques ont été également déterminés (tableau 3.1).

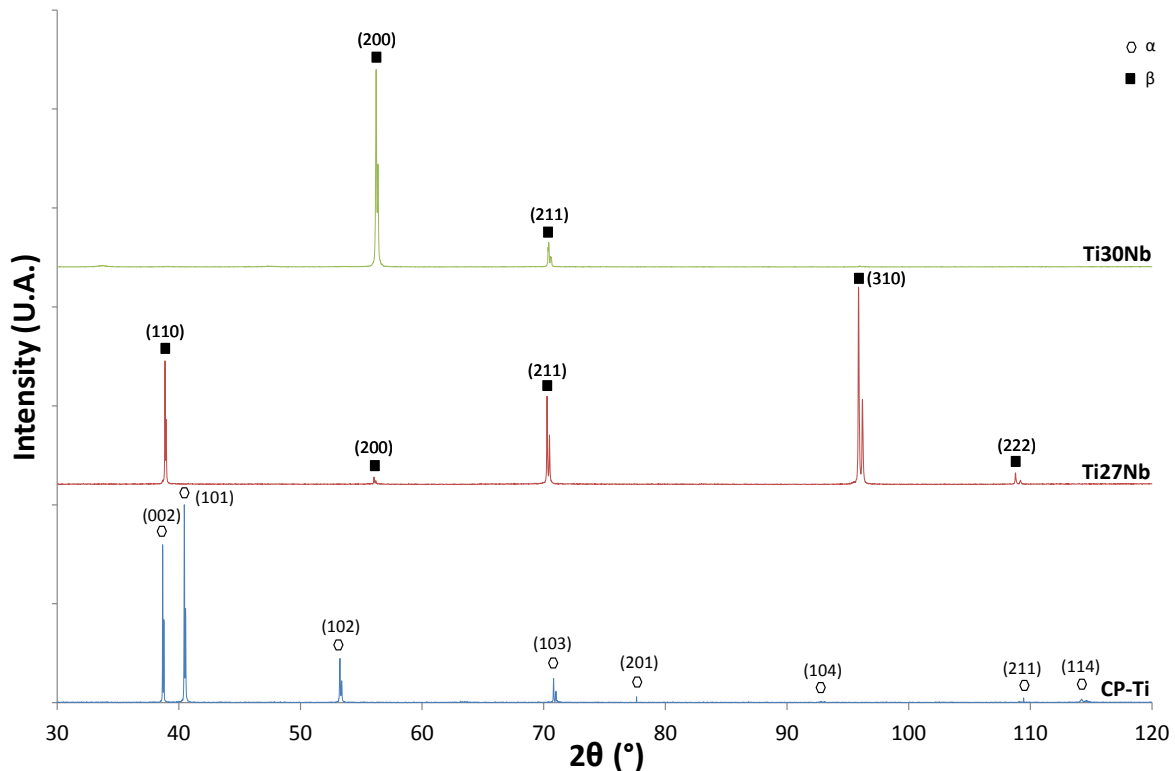


Figure 3.3 : Diffractogrammes des alliages CP-Ti, Ti-27Nb, et Ti-30Nb à l'état recristallisé.

Alliages	a (nm)	b (nm)	c (nm)
CP-Ti	0,2943	0,2943	0,4683
Ti-27Nb	0,3281		
Ti-30Nb	0,3274		

Tableau 3.1 : Paramètres de maille des alliages CP-Ti, Ti-27Nb, et Ti-30Nb à l'état recristallisé.

L'analyse EDS permet de vérifier l'homogénéité chimique des alliages élaborés. Avant le traitement thermique d'homogénéisation, on remarque au niveau de la microstructure l'existence de zones dendritiques qui sont dues aux conditions de refroidissement inhomogènes dans la tulipe en cuivre lors de l'élaboration par fusion (Chap 2, § 2.5, fig. 2.5). Ces zones dendritiques sont souvent liées à de la ségrégation mineure, ce qui est confirmé par l'analyse chimique : l'échantillon présente des zones plus concentrées en Ti ou en Nb. Après la fin du traitement thermique d'homogénéisation, les analyses par zones et par pointés montrent une distribution plus homogène des éléments chimiques (Tableau 3.2).

Echantillon	Elément	% Masse	% Atomique
Ti27Nb	Ti	58 ± 2	73 ± 1
	Nb	42 ± 2	27 ± 1
Ti30Nb	Ti	56 ± 2	71 ± 2
	Nb	44 ± 2	29 ± 2

Tableau 3.2 : Analyses EDS des alliages Ti-27Nb et Ti-30Nb après recuit de recristallisation.

Sur les analyses du CP-Ti en microscopie électronique à balayage, on observe des précipités placés préférentiellement au niveau des joints de grain (fig. 3.4). L'analyse chimique révèle la présence de Fer. Cet élément d'impureté ayant une très faible solubilité dans la phase α , il est donc rejeté pour former de la phase β , ce qui ancre les joints de grain α et participe au contrôle de la taille de grain pendant la recristallisation [1].

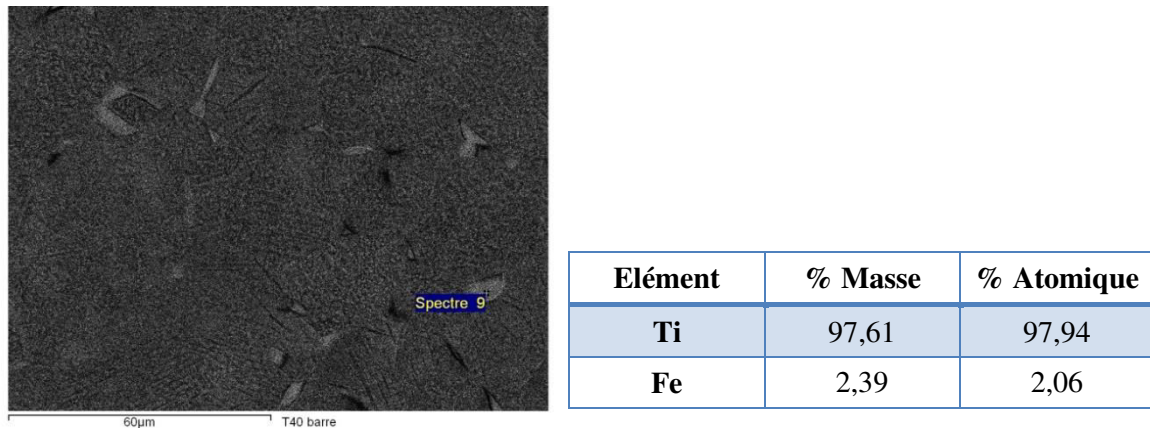


Figure 3.4 : Analyse EDS d'un précipité sur le titane CP-Ti.

3. Mise en place du protocole de nanoindentation

3.1. L'effet de taille (ISE : Indentation Size Effect)

La nanoindentation est devenue une technique largement répandue pour la mesure des propriétés mécaniques à l'échelle sub-micrométrique. Cependant, l'interprétation des données n'est pas toujours aisée et un point important à ne pas négliger lors de cette interprétation est ce que l'on nomme « l'effet de taille » (ISE = Indentation Size Effect en anglais). L'ISE peut être défini comme l'augmentation de la nanodureté avec la diminution de la profondeur d'indentation [2]. Des études récentes [3-5] ont montré une augmentation importante de la dureté pour des profondeurs de pénétration inférieures à 1µm. Dans ce travail, présenté pour deux types de pointes (Sphérique et Berkovich), l'ISE de deux échantillons a été étudié afin de déterminer la charge à laquelle les expérimentations doivent être effectuées pour s'affranchir au maximum de cet effet.

Selon la forme de l'indenteur, différents profils d'ISE sont observés, ils sont généralement liés au rapport entre la surface de contact et la taille du volume déformé plastiquement. Pour les indentations avec une pointe Berkovich, ayant un profil auto-similaire constant, on constate que la dureté diminue avec l'augmentation de la profondeur d'indentation, et devient constante pour les charges d'indentation élevées (fig. 3.5). La situation est plus compliquée pour les formes d'indenteur sphérique ou sphéro-conique, en raison de la forme de la pointe non auto-similaire et de l'augmentation de la déformation avec la profondeur d'indentation (fig. 3.6).

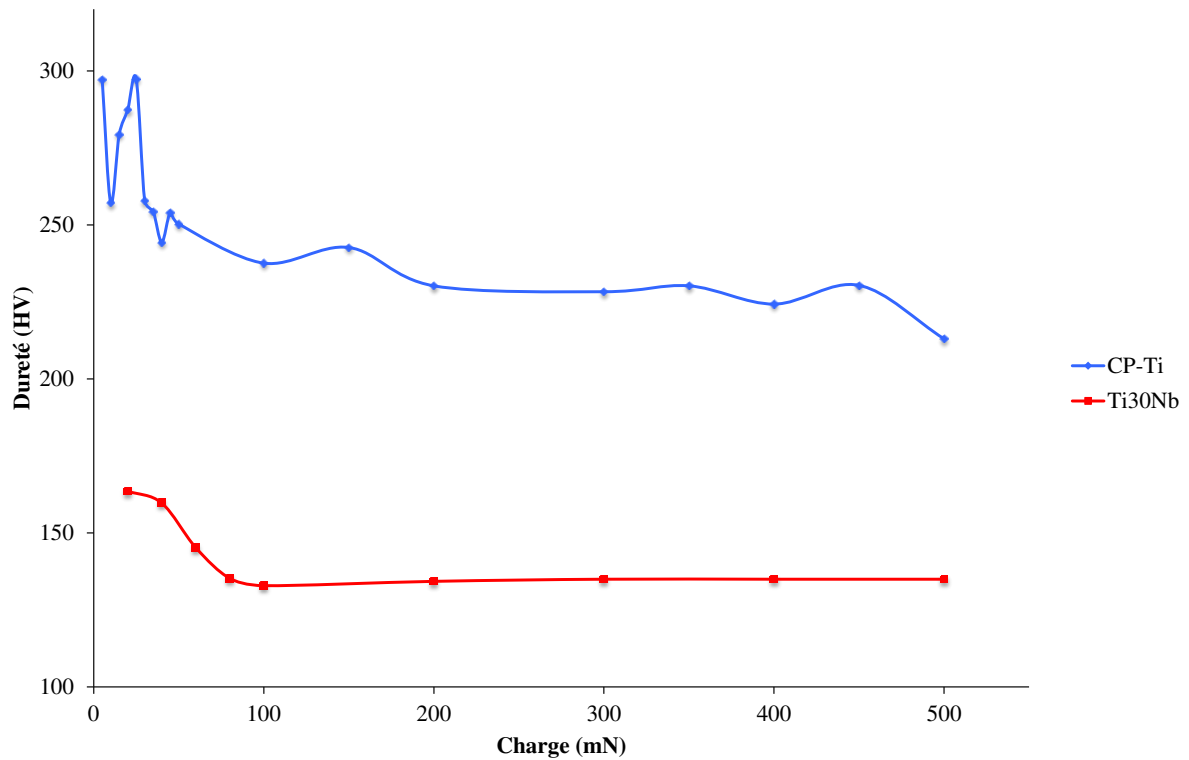


Figure 3.5 : Mesure de l'effet de taille dans le titane CP-Ti et le Ti-30Nb avec un indenteur Berkovich.

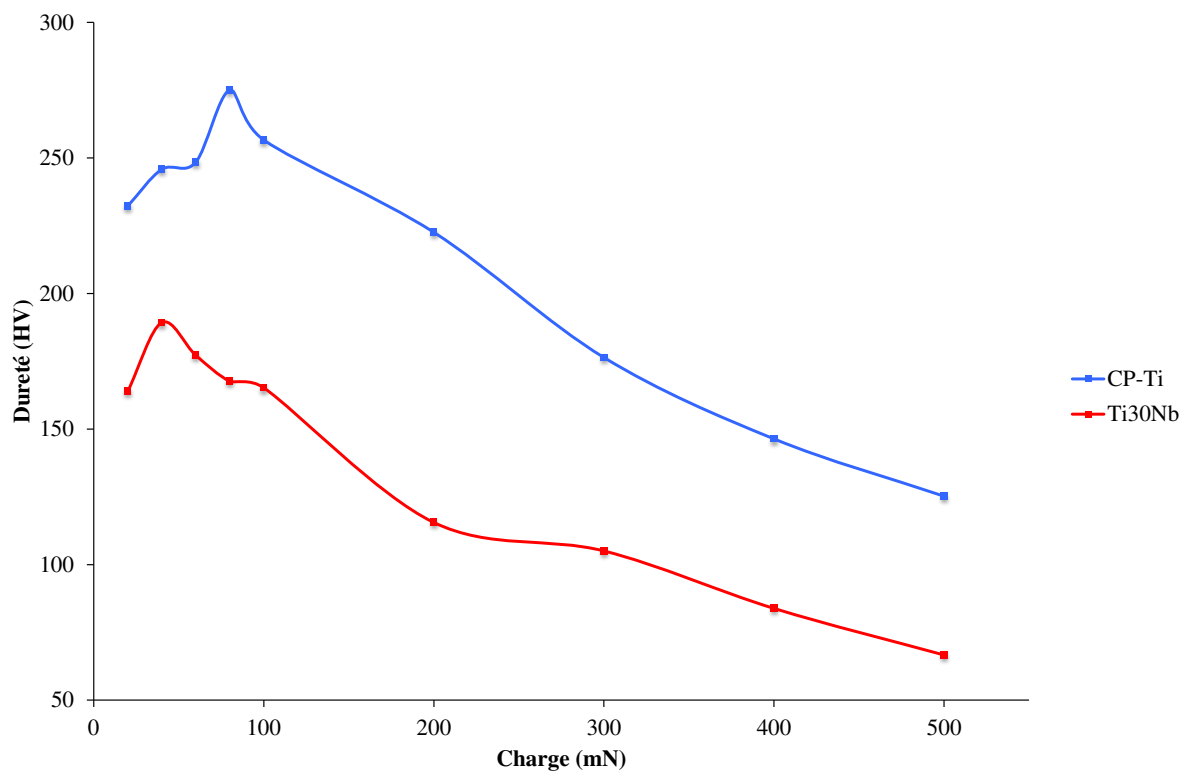


Figure 3.6 : Mesure de l'effet de taille dans le titane CP-Ti et le Ti-30Nb avec un indenteur sphérique.

Pour les deux matériaux, les résultats confirment que l'ISE est fortement dépend de la géométrie de l'indenteur et de la profondeur de pénétration. Pour s'affranchir des fluctuations de dureté qui apparaissent aux faibles charges, tout en obtenant une taille d'empreinte résiduelle bien inférieure à la taille de grain (tableau 3.3), une charge de 50mN et de 100mN a été utilisée respectivement avec la pointe Berkovich et la pointe sphérique.

	Titane CP-Ti (T40)		Ti-30Nb	
Charges (mN)	Berkovich	Sphérique	Berkovich	Sphérique
20	1	2	4	5
50	2	6	7	8
100	8	11	11	10
200	12	12	17	14
300	16	14	20	18
400	20	17	23	19
500	25	19	26	21

Tableau 3.3 : Taille de l'empreinte en μm pour le titane CP-Ti et l'alliage Ti-30Nb en pointes Berkovich et sphérique.

Cet effet de taille dans des matériaux purs monophasés a été largement étudié [3, 5, 6, 7]. Il a été démontré que l'effet de taille d'indentation dépendait aussi de paramètres microstructuraux tels que la taille des grains et de la densité initiale de dislocations au sein du matériau [8-10]. En effet, si la distance entre l'indenteur et le joint de grain diminue, la dureté augmente, et plus particulièrement lorsque la distance est inférieure au micromètre. Cet effet proviendrait de la facilité de nucléation des dislocations aux joints de grain [11]. C.Tomas et al. précisent quant à eux que le module apparaît plus sensible aux grains voisins que la dureté [12]. Malgré la précaution de réaliser les indentations au centre des grains pour obtenir la distance maximum avec les grains voisins, ainsi qu'avec leurs joints de grain, il ne peut pas être garanti l'absence d'interface proche de la surface sous l'indent. Cependant, la grande statistique de cette étude permet de s'affranchir de l'effet du joint de grain.

3.2. Prise en compte du fluage

La méthode la plus répandue pour déterminer les propriétés mécaniques de matériaux par nanoindentation, et plus particulièrement le module d'élasticité et la dureté repose sur l'analyse de la courbe charge-déplacement à la décharge, qui est supposée être élastique, même si le contact est élasto-plastique. Cette méthode se base sur le fait que la plasticité se produit instantanément (dès qu'un certain critère constitutif est satisfait) et également sur le fait qu'il n'y a pas d'effet de dépendance au temps. Néanmoins de nombreux matériaux, et plus particulièrement les métaux, ont tendance à avoir un comportement dépendant du temps lorsqu'ils sont placés sous charge. Ce comportement de dérive lors des essais de nanoindentation est dû à l'écoulement plastique au sein du matériau, il est nommé fluage. Il se manifeste au début du déchargement par l'apparition d'un « nez » sur la courbe, qui traduit le fait que l'indenteur continue de s'enfoncer alors que la charge appliquée diminue. Cette modification de la forme de la courbe fournit une estimation erronée de la dureté et du module d'élasticité du matériau testé si elle n'est pas prise en compte [13-15].

Pour mettre en évidence et quantifier le phénomène de fluage, le projet de norme ISO14577 exprime simplement le fluage comme un changement de profondeur (ou charge) au fil du temps pour une charge fixe (ou une profondeur fixe) [16]. La mesure de la profondeur de pénétration en fonction du temps sur l'alliage Ti-27Nb a été effectuée pour une charge donnée de 100mN et 50mN avec respectivement une pointe sphérique et Berkovich (fig. 3.7). Le même type de mesure a été effectué sur le CP-Ti avec la pointe sphérique (fig. 3.8).

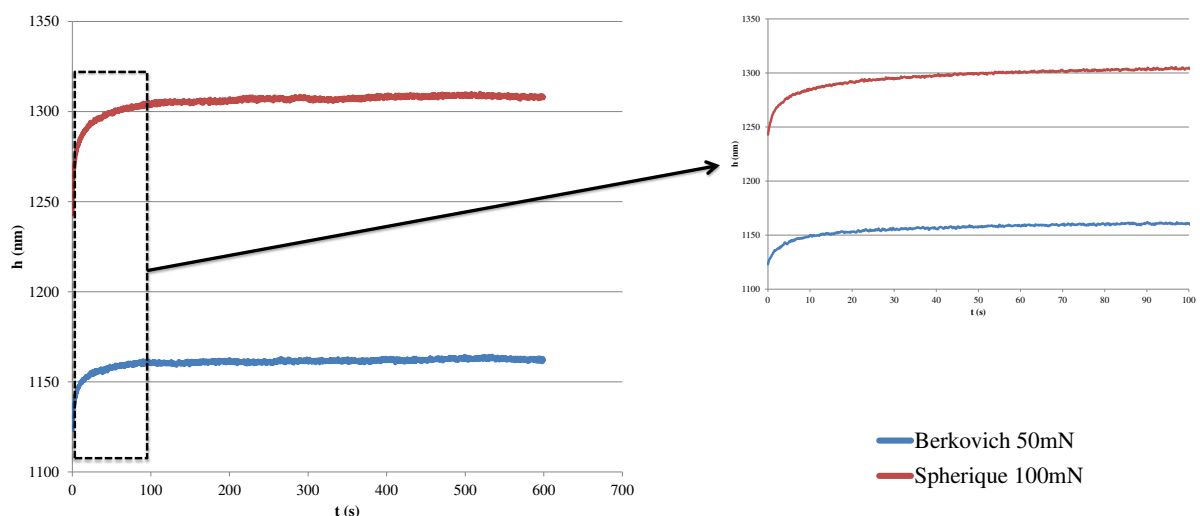


Figure 3.7 : Evolution de la profondeur de pénétration en fonction du temps pour l'alliage Ti-27Nb.

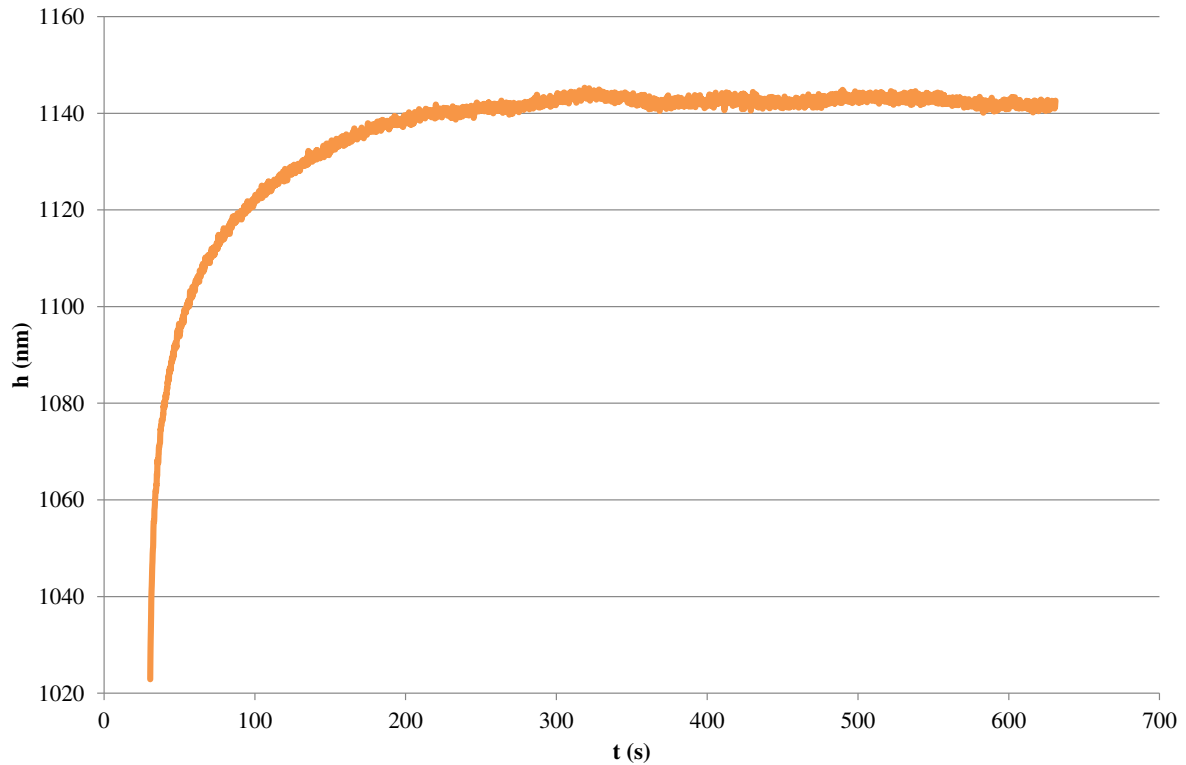


Figure 3.8 : Evolution de la profondeur de pénétration en fonction du temps pour le titane pur commercial (CP-Ti).

L'analyse de la courbe de fluage montre une variation de hauteur de pénétration au fil du temps. Il y a donc une différence de profondeur d'indentation entre un temps de pose nul ($t=0$ s, ce qui correspond à une charge suivie d'une décharge immédiate) et un temps de pose compris entre $t=100$ s et $t=600$ s (plateau de stabilisation sur la courbe) de :

Pour le Ti-27Nb,

- 39nm soit 3,3% de la profondeur totale pour la pointe Berkovich
- 64nm soit 4,9% pour la pointe sphérique

Pour le CP-Ti,

- 112nm soit 9,8% pour la pointe sphérique

L'écart entre les hauteurs de pénétration pour un temps de pose nul et après stabilisation est faible pour l'alliage Ti-27Nb, et commence à être significatif pour le CP-Ti. Globalement les deux alliages de titane présentent peu de fluage. Par conséquent, les essais de nanoindentation sont réalisés sans maintien à la charge maximale dans la suite de l'étude.

4. Méthodologie de mise en forme des résultats : EIPF et HIPF

L'objectif de la mise en forme des résultats est de corréler les mesures de nanoindentation avec les cartographies EBSD, et de tracer des figures inverses de pôle en dureté (HIPF) et en module (EIPF). Cette représentation très visuelle des résultats dans le triangle fondamental permet d'accéder en une seule lecture à la fois au niveau de dureté (ou du module d'élasticité) et à l'orientation cristallographique d'un grain individuel.

Cette méthodologie nécessite dans un premier temps de réaliser plusieurs cartographies EBSD de l'échantillon (dans les plans de laminage et transverse) afin de couvrir une large zone de l'échantillon et d'obtenir une grande variété d'orientations cristallographiques. Dans un second temps des essais de nanoindentation sont menés dans la plupart des grains indexés dans ces différentes cartographies avec l'une ou l'autre des deux pointes, sphérique et Berkovich. Un seul type d'indenteur est utilisé par cartographie EBSD. Un exemple de cartographie réalisée dans le plan de laminage du titane CP-Ti est présenté sur la figure 3.9a, où il peut être observé la microstructure équiaxe de grain α avec une taille de grain de quelques dizaines de micromètres. Chaque couleur de grain correspond à une orientation particulière qui est donnée ici selon la direction normale et qui peut être représentée dans le triangle fondamental de la structure cristallographique hexagonale du CP-Ti par un code couleur (fig. 3.9b). Pour illustrer la procédure d'obtention d'une figure inverse de pôle en dureté ou en module de ce matériau, les deux grains (G1 et G2) sont choisis dans la cartographie EBSD (fig. 3.9a), puis situés dans le triangle fondamental comme présenté sur la figure 3.9b. Au centre de ces grains, un test de nanoindentation a été réalisé, avec l'une des pointes d'indentation mentionnées précédemment (fig. 3.9c gauche). Ensuite, un code de couleur spécifique a été établi pour la dureté à partir de l'ensemble des valeurs obtenues (fig. 3.9c droite). Dans le triangle fondamental, les grains G1 et G2 sont finalement colorés en fonction de la valeur de dureté obtenue dans le grain. La position du point dans le triangle fondamental renseigne alors sur l'orientation cristallographique, et la couleur informe sur la dureté : on obtient alors une figure inverse de pôle en dureté (HIPF). Le même protocole a été appliqué pour obtenir une figure inverse de pôle en module d'élasticité (EIPF).

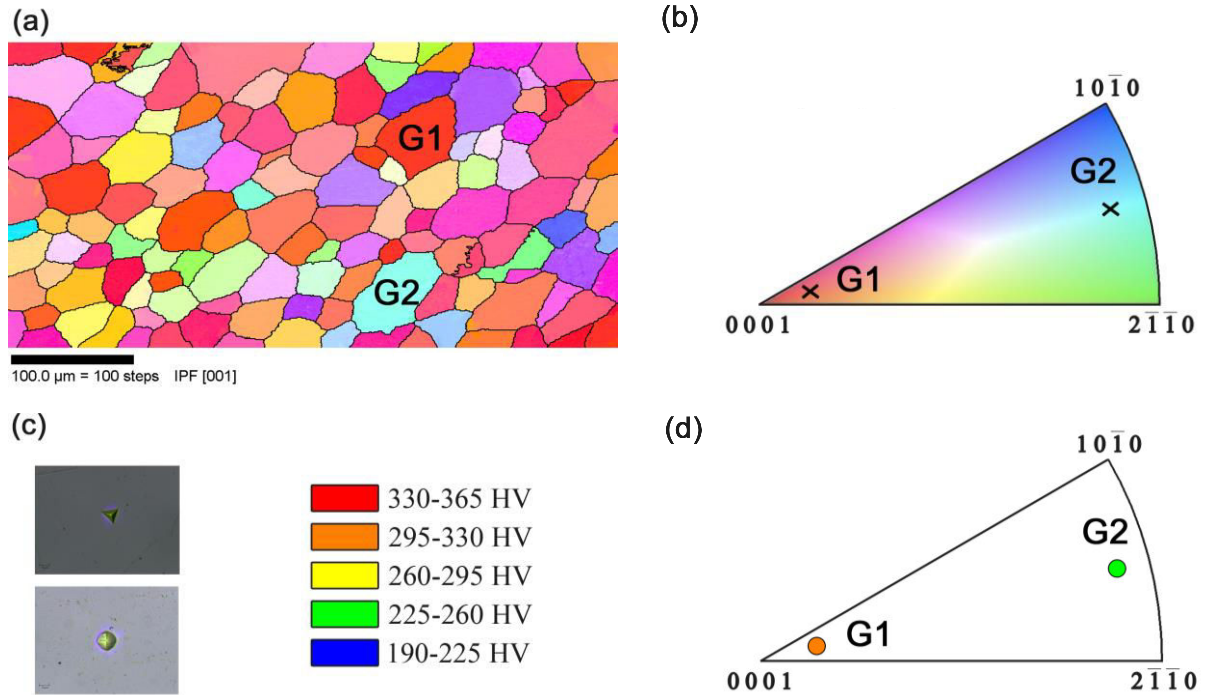


Figure 3.9 : Méthodologie de construction des figures inverses en module (EIPF) et en dureté (HIPF).

5. Résultats

5.1. Titane pur commercial (CP-Ti)

5.1.1. Propriétés mécaniques à l'échelle micrométrique

Plusieurs essais de traction ont été réalisés sur des éprouvettes de titane CP-Ti, les courbes de traction obtenues montrent un comportement élastique linéaire classique avec un module d'Young évalué à 119 ± 17 GPa (fig. 3.10), ce qui est cohérent avec la littérature [1].

La microdureté du titane CP-Ti polycristallin a été évaluée, après application d'une charge de 0,3kg (3N) avec une pointe Vickers, par la mesure de la dimension de l'empreinte résiduelle. Après plusieurs indentations, la microdureté moyenne obtenue est de 250 ± 20 (HV_{0,3}).

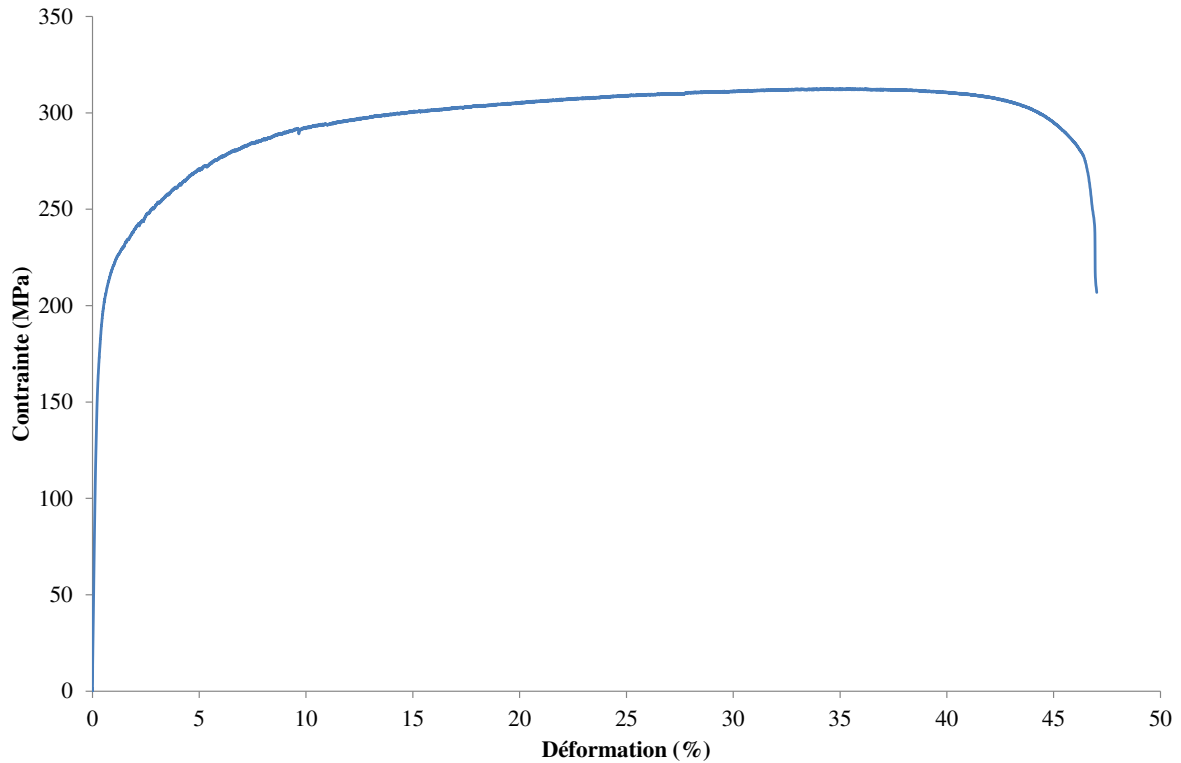


Figure 3.10 : Essai de traction sur le titane pur commercial (CP-Ti).

5.1.2. Propriétés mécaniques à l'échelle submicrométrique

Pour faciliter l'interprétation des résultats, les figures inverses de pôles ont été divisées en 4 parties en fonction de l'angle de désorientation avec une direction simple.

5.1.2.a. Figures inverses de pôles en module (EIPF)

Comme on peut le voir sur la figure 3.11, aucune tendance significative n'a été observée pour les valeurs de module d'élasticité (EIT) en fonction de l'orientation cristallographique. Pour les tests réalisés en pointe Berkovich, ce résultat est notamment visible à travers la présence de l'ensemble des couleurs de la gamme réparties de façon homogène dans le triangle fondamental. Cela signifie que quelle que soit l'orientation cristallographique du grain, toutes les valeurs de module d'élasticité (dans l'ensemble de la gamme de l'expérience) ont une probabilité égale. Cette absence de l'effet de l'orientation a aussi été mise en évidence par Merson et al. [17] sur un titane pur commercial (Berkovich, $F_{\max} = 5\text{-}150\text{mN}$). Une faible variation du module d'élasticité a été observée par Britton et al. [19] (Berkovich, $h_{\max} = 1\mu\text{m}$), ils ont mis en évidence une différence de 20GPa lorsque l'on s'éloigne du plan de base (0001) vers le plan prismatique ($10\bar{1}0$). Cependant cette variation n'a été mesurée que le long d'un côté du triangle fondamental mais avec une importante dispersion des mesures pour chaque

orientation (de l'ordre de 10 à 15GPa), il est donc difficile de définir une tendance. Dans les figures inverses de pôles en module, la distribution du module d'élasticité est relativement homogène lorsque la pointe Berkovich est utilisée. Une des raisons de cette répartition uniforme, est que la pointe Berkovich ne permet pas de sonder correctement les propriétés élastiques des matériaux, car sa pointe saillante plastifie rapidement la zone indentée [18]. Ainsi, une large dispersion peut être obtenue dans les résultats avec la pointe Berkovich.

Au contraire, il existe une plus faible disparité dans les EIPF obtenues avec la pointe sphérique. Si bien que l'on observe sur la figure 3.11 un léger dégradé de couleurs. L'écart de valeur constaté demeure faible, de l'ordre d'une dizaine de GPa. Cette faible variation de module est en accord avec celle trouvée par Kwon et al. [20] qui ont mesuré un module élastique moyen dans les 3 directions principales du triangle fondamental, ils obtiennent en moyenne une différence de 27GPa entre le plan de base, et le plan prismatique et le plan $(2\bar{1}\bar{1}0)$.

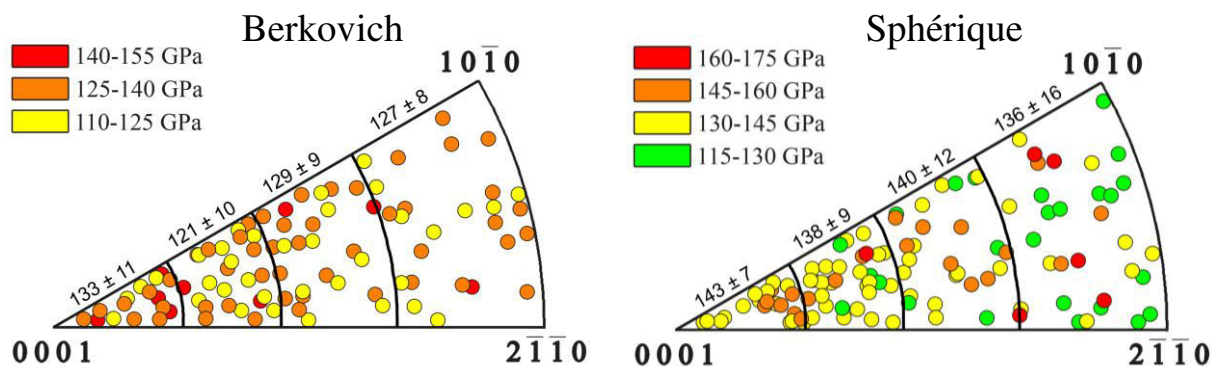


Figure 3.11 : Figures inverses de pôles en module (EIPF) avec les deux pointes : Berkovich et sphérique.

5.1.2.b. Figures inverses de pôles en dureté (HIPF)

Par contraste avec les observations faites pour les figures inverses de pôles en module d'élasticité, une tendance significative a été trouvée pour les valeurs de dureté en fonction de l'orientation cristallographique de grains individuels. Comme il peut être observé sur la figure 3.12, un arc en ciel bien défini apparaît dans le triangle fondamental, montrant une diminution de la dureté lorsque la désorientation des grains augmente à partir de la direction [0001]. Cette répartition spécifique est observée avec les deux types de pointe, Berkovich et sphérique. En effet, les essais de nanoindentation dans des grains possédant une orientation proche de la direction [0001], donnent les valeurs de dureté les plus élevées qui se situent dans des gammes de 330-365HV pour la pointe Berkovich et 370-415HV pour la pointe sphérique.

Cette tendance démontre que la dureté de grains individuels est fortement dépendante de l'orientation de l'axe de contrainte. Ces résultats sont en accord avec la littérature [17, 19, 21], où le plan basal a été trouvé le plus dur, avec des valeurs de dureté diminuant à mesure que l'axe de contrainte s'écarte de la direction [0001].

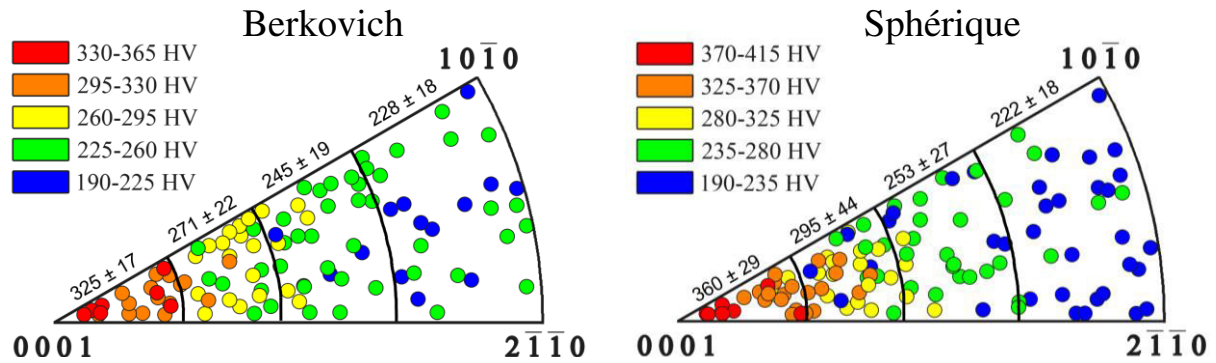


Figure 3.12 : Figures inverses de pôles en dureté (HIPF) avec les deux pointes : Berkovich et sphérique.

5.1.3. Discussion

Les valeurs moyennes pour chaque EIPF et HIPH avec les deux types d'indenteurs ont été évaluées et sont présentées dans le tableau 3.3. Les valeurs moyennes obtenues par nanoindentation sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par Mante et al. [22], qui ont mesuré une dureté moyenne de $2,11 \pm 0,12$ GPa pour un échantillon polycristallin de titane avec une pointe Berkovich et une charge maximale allant de 5mN à 150mN. Dans l'étude présentée ici, la dureté moyenne du titane α est de $2,9 \pm 0,4$ GPa et de $2,8 \pm 0,6$ GPa avec respectivement la pointe Berkovich et sphérique (tableau 3.3).

En ce qui concerne les résultats obtenus pour les EIPF, les mêmes auteurs [22] ont mesuré dans ce même échantillon un module d'élasticité moyen de 128 ± 7 GPa. Britton et al. [19] ont quant à eux rapporté un module d'élasticité compris entre 125 et 150 GPa (Pointe Berkovich, $h_{\max} = 1 \mu\text{m}$) pour le titane CP-Ti. Les valeurs moyennes de module d'élasticité obtenues dans cette étude pour chaque EIPF (fig. 3.10) sont respectivement de 130 ± 7 GPa et de 140 ± 10 GPa avec les pointes Berkovich et sphérique. Les valeurs moyennes obtenues sur les figures inverses de pôles sont proches de la littérature, même si les statistiques d'orientation ne permettaient pas de couvrir toutes les orientations comme pour les résultats de cette étude.

Avec l'idée de comparer les résultats obtenus par nanoindentation à ceux obtenus par des tests mécaniques classiques, des caractérisations par micro-dureté et traction ont été effectuées sur

le titane pur commercial (CP-Ti) polycristallin. Les valeurs de dureté obtenues à partir des essais de nanoindentation et de microindentation présentent une différence de 10% (tableau 3.4). De la même manière, une différence de 12% a été observée entre le module d'élasticité déterminé à l'échelle nanométrique (nanoindentation) et celui mesuré à l'échelle macroscopique (traction) (tableau 3.4). Globalement, les valeurs de dureté et de module obtenues à partir des essais de nanoindentation sont surestimées par rapport à celles déterminées à l'échelle micro-macroscopique.

	H	E
Nanoindentation Berkovich	$2,9 \pm 0,4$ GPa	130 ± 7 GPa
	270 ± 40 HV	
Nanoindentation Spherical	$2,8 \pm 0,6$ GPa	140 ± 10 GPa
	290 ± 60 HV	
Microindentation	250 ± 20 HV	-
Traction	-	119 ± 17 GPa

Tableau 3.4 : Comparaison des résultats de nanoindentation avec d'autres essais mécaniques.

Peu d'études ont été menées sur la comparaison des résultats expérimentaux obtenus par nanoindentation et microindentation [23], et ce sont la plupart du temps des analyses par éléments finis [24, 25]. Cependant de récentes études ont montré que la quantification de la dureté par nanoindentation basée sur l'approche d'Oliver & Pharr est problématique et souvent biaisée en cas de présence de pile-up (bourrelet) ou de sink-in (affaissement) [26]. L'effet du pile-up et du sink-in est schématisé sur la figure 3.13.

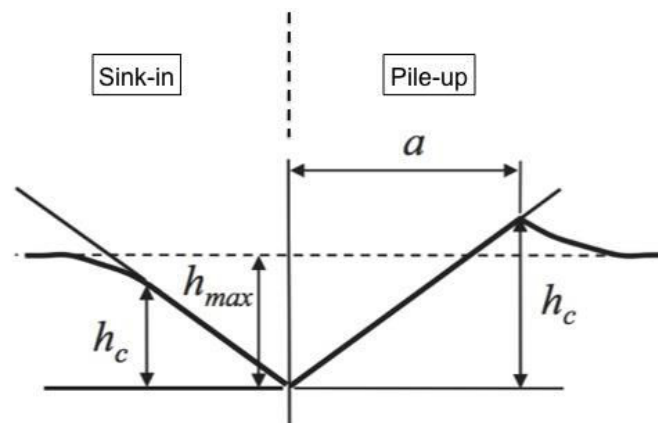


Figure 3.13 : Effet du pile-up et du sink-in sur l'aire de contact pour une hauteur de pénétration h_{max} [27].

La négligence du pile-up introduit des erreurs dans l'estimation de l'aire de contact, ce qui entraîne plusieurs difficultés dans la détermination de la valeur absolue de la nanodureté locale. Lorsque le pile-up est significatif, l'aire de contact déduite de l'analyse d'Oliver & Pharr peut sous-estimer l'aire de contact réelle menant donc à une surestimation de la nanodureté car la dureté est inversement proportionnelle à cette aire de contact. De plus, les analyses de Qian et al. [23] indiquent que l'aire de contact déduite est toujours plus petite que l'aire de contact réelle pour les indents présentant soit un pile-up soit un sink-in, ce qui explique la différence entre la nanodureté et la microdureté. Ces auteurs ont aussi observé que la nanodureté est 10 à 30% plus élevée que la microdureté. De la même manière, puisque l'aire de contact entre également dans le calcul du module d'élasticité, la sous-estimation de cette aire entraîne aussi une surestimation du module d'élasticité et explique donc la différence de module entre la nanoindentation et la traction.

Des images AFM ont été réalisées sur des indents effectués dans des grains proches des 3 directions principales du triangle fondamental ($[0001]$, $[10\bar{1}0]$ et $[2\bar{1}\bar{1}0]$) pour les deux types de pointes, Berkovich (fig. 3.14a) et sphérique (fig. 3.14b). Des pile-ups sont observés autour de chaque indent, ils indiquent où la déformation plastique s'est produite [19]. Quand l'indentation est réalisée dans le plan basal, l'effet de bourrelet est peu important. Une hauteur de pile-up d'environ 80nm et 50nm a été mesurée respectivement avec la pointe Berkovich et sphérique à partir de la surface libre. A l'inverse dans les plans prismatiques ($10\bar{1}0$) et les plans ($2\bar{1}\bar{1}0$), la hauteur du bourrelet est sensiblement plus élevée. Elle est respectivement de 283nm et 406nm pour le plan prismatique, et de 269nm et 464nm pour le plan ($2\bar{1}\bar{1}0$), avec la pointe Berkovich et sphérique à partir de la surface libre. Le déplacement de matière autour des indents est donc significativement différent, à la fois en étendue et en forme, entre les indents réalisés dans le plan basal et dans les plans ($10\bar{1}0$) et ($2\bar{1}\bar{1}0$). Cela peut être expliqué par les dislocations de type « c+a » qui sont généralement plus difficiles à déplacer et à générer [19]. En effet, une indentation dans le plan basal nécessite de nombreuses dislocations de ce type pour déplacer la matière à la surface [28], ce qui explique à la fois l'augmentation de la dureté et la faible hauteur du pile-up.

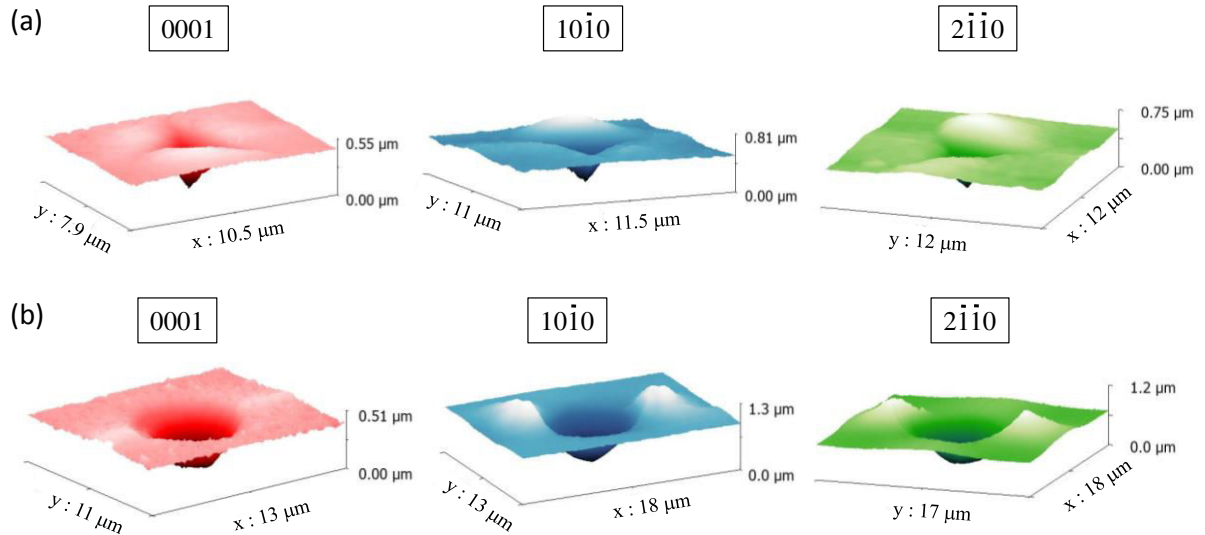


Figure 3.14 : Images AFM dans les 3 directions principales du triangle fondamental pour le titane CP-Ti (T40).

5.2. Alliages de titane-niobium : Ti-27Nb et Ti-30Nb

5.2.1. Propriétés mécaniques à l'échelle micrométrique

Les courbes de traction à rupture des alliages Ti-27Nb et Ti-30Nb sont présentées dans la figure 3.15. L'allure des deux courbes de traction conventionnelle est relativement similaire avec la présence de deux domaines élastiques séparés par un palier en contrainte, suivis ensuite par un domaine correspondant à la déformation plastique. Les alliages Ti-27Nb et Ti-30Nb étant monophasés β à température ambiante (fig.3.3), ce palier en contrainte caractérise une transformation martensitique induite sous contrainte [29]. Le caractère très ductile des alliages de titane β est observé ici à travers un allongement à rupture supérieure à 15%. Pour ces deux alliages, le module d'élasticité apparent est déterminé en mesurant la pente de la tangente à l'origine. Il est de 52 ± 6 GPa et de 50 ± 3 GPa respectivement pour Ti-27Nb et Ti-30Nb. Ces valeurs sont proches de celles de la littérature, qui sont comprises entre 48GPa et 85GPa pour les alliages de titane possédant des éléments d'ajout bêtagènes (Mo, Nb, Ta, Ni et V) [30].

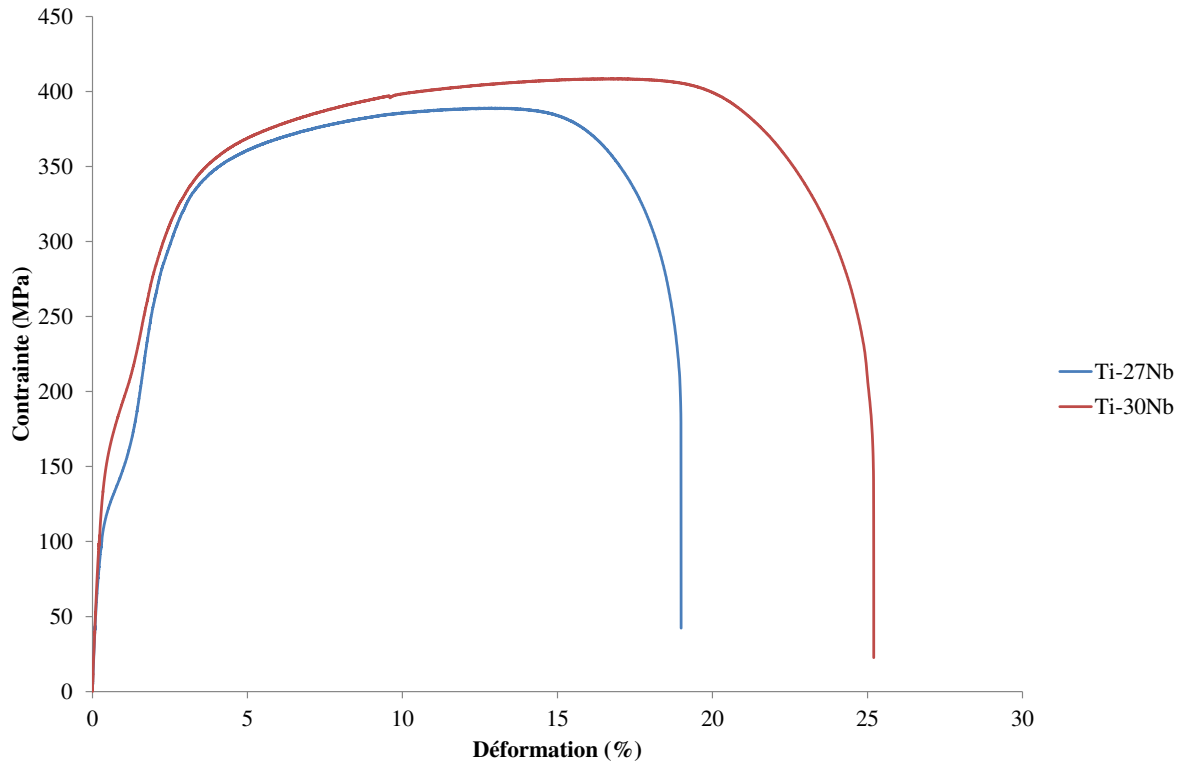


Figure 3.15 : Essais de traction à rupture sur les alliages Ti-27Nb et Ti-30Nb.

De même que précédemment, des mesures de microdureté ont été réalisées sur ces alliages. La charge utilisée est de 0,3 kg. La microdureté (HV) est respectivement de 133 ± 6 et de 127 ± 4 pour les alliages Ti-27Nb et Ti-30Nb.

5.2.2. Propriétés mécaniques à l'échelle submicrométrique

5.2.2.a. Figures inverses de pôles en module (EIPF)

Sur les figures inverses de pôles en module (EIPF) des alliages Ti-27Nb (fig. 3.16) et Ti-30Nb (fig. 3.17), on peut observer que l'ensemble des couleurs des gammes de module établies pour chaque EIPF est réparti de façon homogène dans le triangle fondamental. Ces figures renseignent sur l'absence de corrélation entre l'orientation cristallographique et la valeur du module d'élasticité (EIT). Comme pour les EIPF du titane CP-Ti, aucune tendance significative n'a été observée, toutes les valeurs de module d'élasticité (mesurées dans la gamme de l'ensemble de l'expérience) ont une probabilité égale.

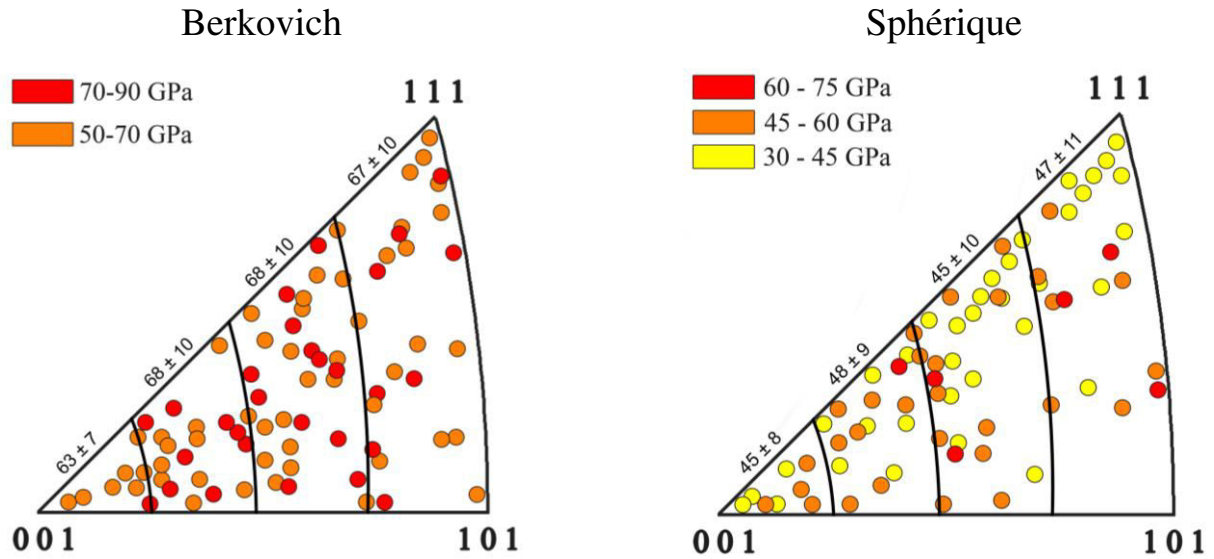


Figure 3.16 : Figures inverses de pôles en module (EIPF) avec les deux pointes : Berkovich et sphérique pour l'alliage de titane Ti-27Nb.

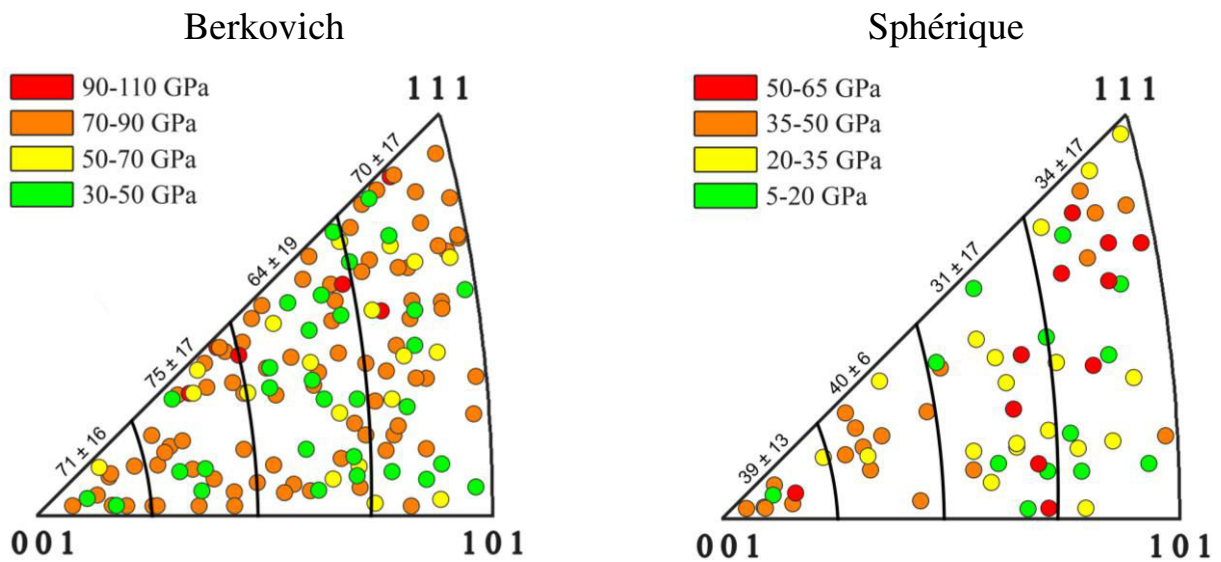


Figure 3.17 : Figures inverses de pôles en module (EIPF) avec les deux pointes : Berkovich et sphérique pour l'alliage de titane Ti-30Nb.

5.2.2.b. Figures inverses de pôles en dureté (HIPF)

Comme pour les EIPF, les figures inverses de pôles en dureté (HIPF) obtenues pour les alliages Ti-27Nb et Ti-30Nb ne montrent aucune tendance significative (fig. 3.18 et fig. 3.19). Ces figures, avec une répartition homogène de la dureté dans le triangle fondamental, montrent l'absence d'orientation préférentielle présentant une dureté plus élevée (ou moins élevée) que la moyenne.

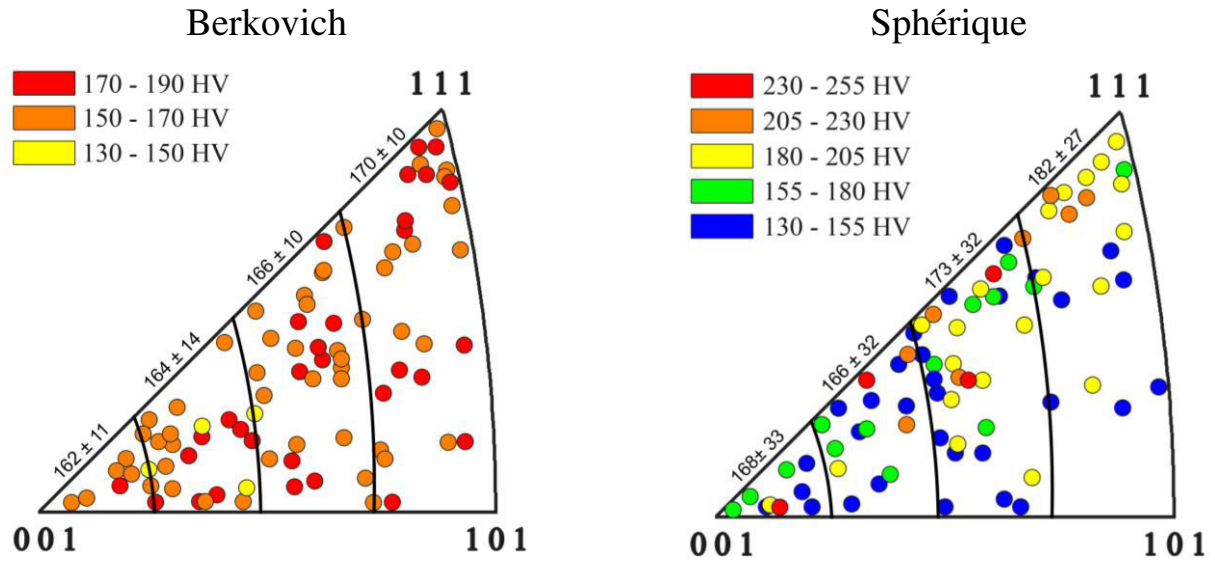


Figure 3.18 : Figures inverses de pôles en dureté (HIPF) avec les deux pointes : Berkovich et sphérique pour l'alliage de titane Ti-27Nb.

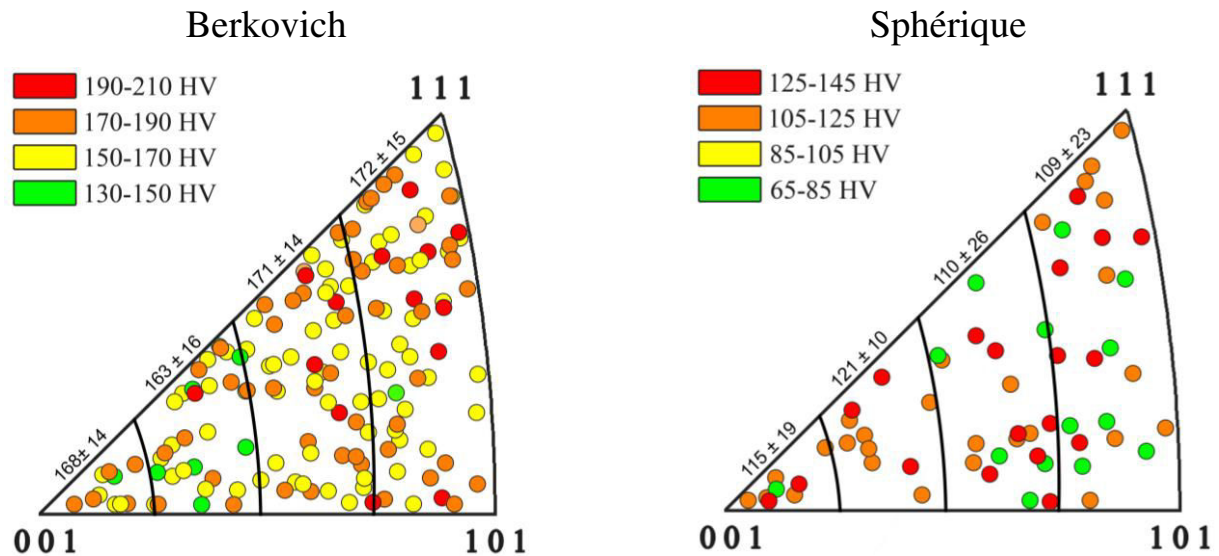


Figure 3.19 : Figures inverses de pôles en dureté (HIPF) avec les deux pointes : Berkovich et sphérique pour l'alliage de titane Ti-30Nb.

5.2.3. Discussion

Les valeurs moyennes de chaque EIPF et HIPF, pour les deux types d'indenteurs sur les alliages Ti-27Nb et Ti-30Nb, ont été évaluées et sont présentées dans le tableau 3.5 et 3.6. Les valeurs moyennes obtenues pour les figures inverses de pôles en module (EIPF) avec la pointe Berkovich sont du même ordre de grandeur que celles obtenus par Hermann et al. [31], qui a mesuré un module moyen de $65,5 \pm 0,5$ GPa pour un alliage de Ti-30Nb. Dans l'étude

présentée ici, le module moyen du Ti-27Nb et du Ti-30Nb avec la pointe Berkovich est de 66 ± 7 GPa (tableau 3.5 et 3.6). Les valeurs de dureté obtenues en microindentation sont en accord avec la littérature [32], et la surestimation de la nanodureté par rapport à la microdureté est toujours observée.

	H (HV)	E (GPa)
Nanoindentation Berkovich	168 ± 8	66 ± 7
Nanoindentation Spherical	172 ± 28	47 ± 10
Microindentation	133 ± 6	-
Traction	-	52 ± 6

Tableau 3.5 : Comparaison des résultats de nanoindentation avec d'autres essais mécaniques pour l'alliage de titane Ti-27Nb.

	H (HV)	E (GPa)
Nanoindentation Berkovich	170 ± 15	66 ± 7
Nanoindentation Spherical	122 ± 8	45 ± 6
Microindentation	127 ± 4	-
Traction	-	50 ± 3

Tableau 3.6: Comparaison des résultats de nanoindentation avec d'autres essais mécaniques pour l'alliage de titane Ti-30Nb.

La plupart des travaux sur l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de l'orientation cristallographique dans des alliages β ont été réalisées sur des monocristaux avec une méthode de caractérisation des propriétés mécaniques autre que la nanoindentation (Spectroscopie ultrasonore résonante (RUS), résonance acoustique ultrasonore) [31, 33, 34, 35]. La comparaison directe avec nos résultats n'est donc pas aisée car dans cette étude nous ne disposons pas de monocristaux. Les résultats de nos travaux ne montrent aucune tendance significative entre l'orientation cristallographique et le module d'élasticité pas plus qu'avec la dureté. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Merson et al. [17] qui ont mené une étude similaire sur un alliage de titane type β polycristallin (Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn). L'absence de variation de la dureté avec l'orientation cristallographique dans les alliages β de cette étude est surprenante. Une variation était attendue, bien que moins importante que dans la phase α en raison du degré de symétrie plus élevée de la phase β .

Toutefois, à l'inverse du titane CP-Ti, on observe une différence non négligeable entre les valeurs de module obtenues avec la pointe Berkovich et sphérique. Pour les alliages Ti-27Nb

et Ti-30Nb, on obtient un module de l'ordre de 66 GPa avec une pointe Berkovich et de 46 GPa avec une pointe sphérique, c'est-à-dire une différence de 20 GPa entre les deux pointes. L'explication de cette différence est probablement liée à la transformation de phase spécifique à ces alliages de titane. En effet, les essais de traction à rupture effectués sur ces deux alliages confirment la présence d'une transformation de phase sous contrainte (fig. 3.15). Afin de mieux observer ce phénomène présent dans les deux alliages, des cycles charge-décharge en traction ont été réalisés. Les courbes de traction cyclique obtenues pour les alliages Ti-27Nb et Ti-30Nb, avec une incrémentation de la déformation imposée de 0,5%, sont présentées respectivement dans les figures 3.20 et 3.21. L'allure des courbes renseigne sur le comportement superélastique de ces deux alliages, à travers une déformation recouvrable importante sur les premiers cycles. Aussi, cette déformation recouvrable implique en partie une transformation inverse au cours de la décharge, attribuée à la disparition de la martensite formée lors de la charge.

Cependant, les calculs du module et de la dureté en nanoindentation ne prennent pas en compte l'effet mécanique de cette transformation de phase induite sous contrainte. Les auteurs Pfetzing-Micklich et al. [36] ont montré que le module déterminé en utilisant la pente à la décharge d'une courbe de nanoindentation est plus faible lorsqu'une transformation inverse se produit au cours de la décharge. Dans les alliages Ti-27Nb et Ti-30Nb, présentant cette transformation de phase sous contrainte, le module élastique contient à la fois les contributions de l'austénite et de la martensite. Ce phénomène est aussi visible sur les courbes de traction cyclique des alliages Ti-27Nb (fig. 3.18) et Ti-30Nb (fig. 3.19) à travers la diminution du module au cours de la transformation de phase.

Néanmoins, nos résultats montrent une baisse de module plus importante avec la pointe sphérique qu'avec la pointe Berkovich. Ce résultat est cohérent car Cheng et al. [37] ont montré que l'effet superélastique était plus prononcé sous une indentation sphérique que sous une indentation Berkovich. De plus, les moyennes de module obtenues pour une déformation inférieure à 3% sur les courbes de traction du Ti-27Nb et du Ti-30Nb sont similaires aux moyennes obtenues sur chaque EIPF (47GPa pour le Ti-27Nb et 45GPa pour le Ti-30Nb) avec la pointe sphérique. De la même manière, les moyennes de module obtenues avec la pointe Berkovich sont similaires à celles obtenues sur les courbes de traction pour une déformation supérieure à 3%. Il semble que donc que le module mesuré avec une pointe sphérique corresponde au module mesuré au niveau du plateau de la courbe de traction alors

que le module mesuré avec la pointe Berkovich corresponde à celui mesuré dans le domaine plastique de la courbe de traction où la transformation martensitique n'est plus prépondérante.

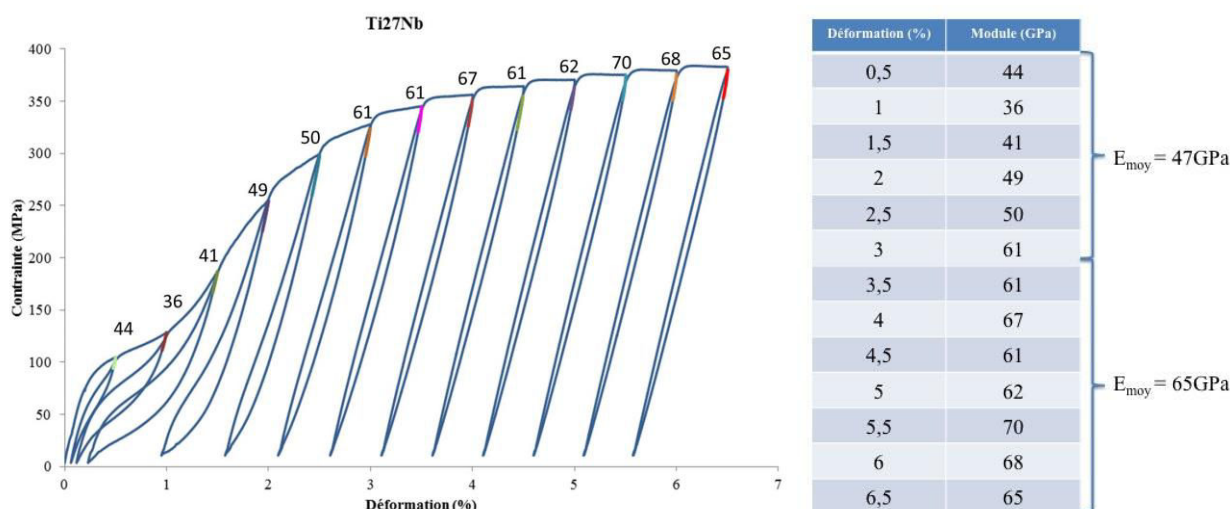


Figure 3.20 : Courbe de traction cyclique sur l'alliage Ti-27Nb et module d'Young à la décharge pour différents pourcentages de déformation.

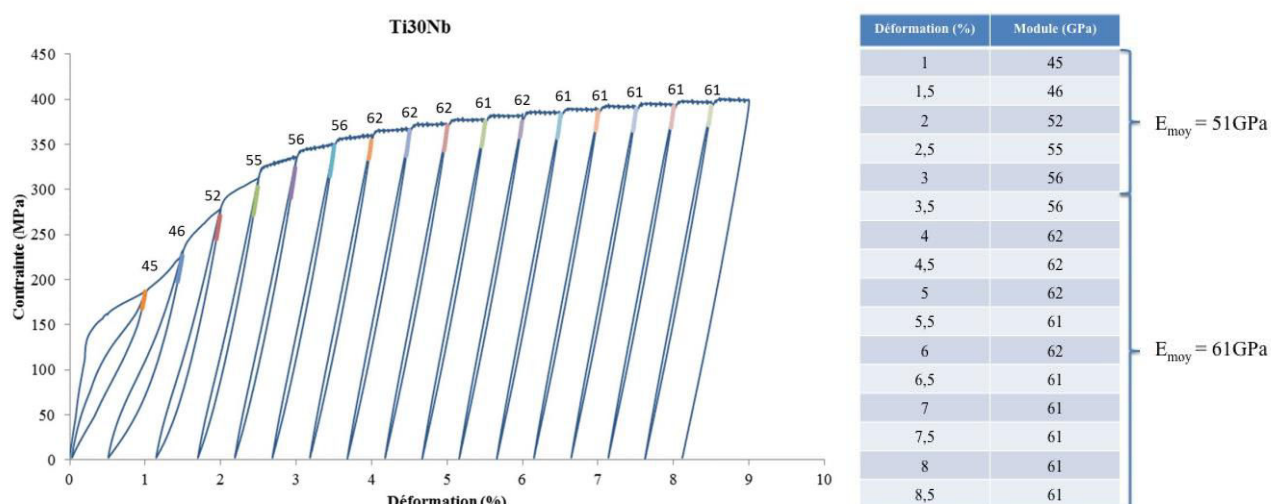


Figure 3.21 : Courbe de traction cyclique sur l'alliage Ti-30Nb et module d'Young à la décharge pour différents pourcentages de déformation.

6. Conclusion

Dans la présente étude, la nanoindentation a été corrélée à l'EBSD (diffraction des électrons rétro-diffusés) afin d'identifier la relation entre l'orientation cristallographique d'un grain et ses propriétés mécaniques. L'étude a été menée sur les alliages de composition Ti-30Nb et Ti-27Nb (%at), de structure cubique centrée (phase β), et sur le titane de pureté commerciale CP-Ti, de structure hexagonale compacte (phase α). Les essais de nanoindentation ont été réalisés avec deux pointes, Berkovich et sphérique. Les résultats sub-micrométriques obtenus ont été

ensuite comparés avec ceux obtenus à une échelle supérieure : traction et microdureté. A partir de l'ensemble des résultats obtenus dans cette étude, les conclusions suivantes ont pu être établies :

- aucune anisotropie mesurée dans les alliages de titane Ti-27Nb et Ti-30Nb,
- considérable dépendance de la dureté avec l'orientation pour le titane CP-Ti, avec une dureté plus importante obtenue pour le plan basal,
- faible corrélation observée entre le module et l'orientation cristallographique dans le titane CP-Ti.

Un bon accord entre les résultats obtenus à l'échelle sub-micrométrique et micro-macrométrique a été établi à la fois pour la dureté et le module.

Ces résultats ont fait l'objet d'une publication dans le journal Materials Science & Engineering A [38].

Références Bibliographiques

- [1] G. Lütjering, J.C. Williams, Titanium, Springer (2007)
- [2] B.W. Mott, Micro-indentation Hardness Testing, Butterworths, London (1956)
- [3] N.A. Stelmashenko, M.G. Walls, L.M. Brown, Y.V. Milman, Acta Metallurgica et Materialia 41 (1993) 2855-2865
- [4] M.S. De Guzman, G. Neubauer, P. Flinn, W.D. Nix, Materials Research Society Symposium Proceedings 308 (1993) 613-618
- [5] Q. Ma, D.R. Clark, Journal of Materials Research 10 (1995) 853-863
- [6] W.J. Poole, M.F. Ashby, N.A. Fleck, Scripta Materialia 34 (1996) 559-564
- [7] K. Durst, M. Göken, G.M. Pharr, Journal of Physics D: Applied Physics 41 074005 (2008)
- [8] B. Yang, H. Veho, Acta Materialia 55 (2007) 849-856
- [9] B. Backes, K. Durst, M. Göken, Philosophical Magazine A 86 (2006) 5541-5551
- [10] X.D. Hou, A.J. Bushby, N.M. Jennett, Journal of Physics D: Applied Physics 41 074006 (2008)
- [11] W.A. Soer, K.E. Aifantis, J.Th.M. De Hosson, Acta Materialia 53 (2005) 4665-4676
- [12] C. Tromas, J.C. Stinville, C. Templier, P. Villechaise, Acta Materialia 60 (2012) 1965-1973
- [13] A.C. Fischer-Cripps, Materials Science and Engineering A 385 (2004) 74-82
- [14] T. Chudoba, F. Richter, Surface and Coatings Technology 148 (2001) 191-198
- [15] B.J. Briscoe, L. Fiori, E. Pelillo, Journal of Physics D: Applied Physics 31 (1998) 2395-2405
- [16] ISO14577, Metallic materials-instrumented indentation test for hardness and materials parameters, ISO Central Secretariat, 1 rue de Varembé, 1211 Geneva 20, Switzerland
- [17] E. Merson, R. Brydson, A. Brown, Journal of Physics Conference Series 126 012020 (2008)
- [18] R.A. Mirshams, R.M. Pothapragada, Acta Materialia 54 (2006) 1123-1134
- [19] T.B. Britton, H. Liang, F.P.E. Dunne, A.J. Wilkinson, Proceedings of the royal society A466 (2010) 695-719
- [20] J. Kwon, M.C. Brandes, P. Sudharshan Phani, A.P. Pilchak, Y.F. Gao, E.P. George, G.M. Pharr, M.J. Mills, Acta Materialia 61 (2013) 4743-4756
- [21] C. Zambaldi, Y. Yang, T.R. Bieler, D. Raabe, Journal of Materials Research 27 (2012) 356-367

- [22] F.K. Mante, G.R. Baran, B. Lucas, *Biomaterials* 20 (1999) 1051-1055
- [23] L. Qian, M. Li, Z. Zhou, H. Yang, X. Shi, *Surface and Coatings Technology* 195 (2005) 264-271
- [24] Y.T. Cheng, C.M. Cheng, *Philosophical Magazine Letters* 78 (1998) 115-120
- [25] Y.T. Cheng, C.M. Cheng, *Surface and Coatings Technology* 417 (2000) 133-134
- [26] Y.H. Lee, J.H. Hahn, S.H. Nahm, J. Jang, D. Kwon, *Journal of Physics D: Applied Physics* 41 074027 (2008) 1-5
- [27] A.C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation*, Springer, New-York (2011)
- [28] G.B. Viswanathan, Eunha Lee, Dennis M. Maher, S. Banerjee, Hamish L. Fraser, *Acta Materialia* 53 (2005) 5101-5115
- [29] H.Y. Kim, Y. Ikehara, J.I. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki, *Acta Materialia* 54 (2006) 2419-2429
- [30] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia, *Progress in Materials Science* 54 (2009) 397-425
- [31] R. Hermann, H. Hermann, M. Calin, B. Büchner, J. Eckert, *Scripta Materialia* 66 (2012) 198-201
- [32] S. Hanada, H. Matsumoto, S. Watanabe, *International Congress Series* 1284 (2005) 239-247
- [33] M. Tane, S. Akita, T. Nakano, K. Hagihara, Y. Umakoshi, M. Niinomi, H. Nakajima, *Acta Materialia* 56 (2008) 2856-2863
- [34] Y.W. Zhang, S.J. Li, E.G. Obbard, H. Wang, S.C. Wang, Y.L. Hao, R. Yang, *Acta Materialia* 59 (2011) 3081-3090
- [35] N. Takesue, Y. Shimizu, T. Yano, M. Hara, S. Kuramoto, *Journal of Crystal Growth* 311 (2009) 3319-3324
- [36] J. Pfetzinger-Micklich, C. Somsen, A. Dlouhy, C. Begau, A. Hartmaier, M.F.X. Wagner, G. Eggeler, *Acta Materialia* 61 (2013) 602-616
- [37] Y.T. Cheng, W. Ni, Y. Zhang, D.S. Grummon, *IUTAM Symposium on Mechanical Behavior and Micro-Mechanics of Nanostructured Materials* 144 (2007) 211-217
- [38] C. Fizanne-Michel, M. Cornen, P. Castany, I. Péron, T. Gloriant, *Materials Science & Engineering A* 613 (2014) 159-162

Chapitre 4 : Etude de la superélasticité à l'échelle sub-micrométrique

1.	Introduction.....	121
2.	Protocole expérimental et caractérisations préliminaires.....	121
3.	Mesure de la superélasticité	123
3.1.	A partir des courbes de traction	123
3.2.	A partir des courbes de nanoindentation	126
3.2.1.	Méthode conventionnelle : η_h et η_w	126
3.2.2.	Nouvelle approche : η_{hse} et η_{wse}	129
4.	Résultats	130
4.1.	Traction.....	130
4.2.	Nanoindentation.....	131
4.2.1.	η_h et η_w	131
4.2.2.	η_{hse} et η_{wse}	135
4.2.3.	Effet de l'orientation sur η_{hse}	138
5.	Discussion	139
6.	Conclusion	142
	Références bibliographiques.....	143

Chapitre 4 : Etude de la superélasticité à l'échelle sub-micrométrique

1. Introduction

Dans ce chapitre, la nanoindentation a été utilisée pour sonder l'effet superélastique (SE) de différents alliages de titane. Une large gamme de profondeurs d'indentation et l'influence de la géométrie de la pointe ont été étudiées. Les deux indenteurs (sphérique et Berkovich) ont été utilisés pour déterminer la réponse mécanique des alliages de titane superélastiques et ces réponses ont été comparées à celles d'un matériau conventionnel, le CP-Ti. L'étude a été menée sur ce titane commercial pur car il présente une déformation typique des matériaux élasto-plastique. L'amplitude de l'effet SE a été quantitativement caractérisée par les ratios de restauration du matériau déterminés à partir de plusieurs informations lisibles sur les courbes expérimentales charge-déplacement : les profondeurs d'indentation (maximale sous charge h_{\max} , après décharge totale h_p , au début du déchargement h_c) et le travail, représenté par l'aire sous la courbe (travail élastique W_{el} , travail plastique W_{pl}).

Dans un premier temps, nous avons mené des essais de traction et de nanoindentation cycliques afin de montrer que l'effet SE existe bien sous des conditions de chargement complexes. L'amplitude de l'effet SE sera présentée en fonction de la déformation représentative et de la profondeur d'indentation avec respectivement les pointes sphérique et Berkovich. Une nouvelle méthode sera introduite afin de mieux distinguer la contribution superélastique de la contribution élastique à partir des essais de nanoindentation.

2. Protocole expérimental et caractérisations préliminaires

Pour l'alliage NiTi, les échantillons ont été prélevés dans une plaque commerciale de dimensions 50x50mm, fournie par Alfa Aesar ($e = 0.38\text{mm}$ et $A_f = 8,9^\circ\text{C}$). La surface des échantillons de NiTi est préparée par polissage mécanique jusqu'à obtention d'un « *poli miroir* ». Un polissage chimique est ensuite effectué avec la solution d'attaque suivante : 5% HF, 10% HNO_3 et 85% H_2O , afin de faire apparaître la microstructure du matériau (fig. 4.1). Sur cette micrographie il est possible de constater que l'échantillon de Nitinol possède une structure granulaire. Ces grains ont des formes allongées ce qui témoigne d'une certaine texture, due à la mise en forme du matériau.

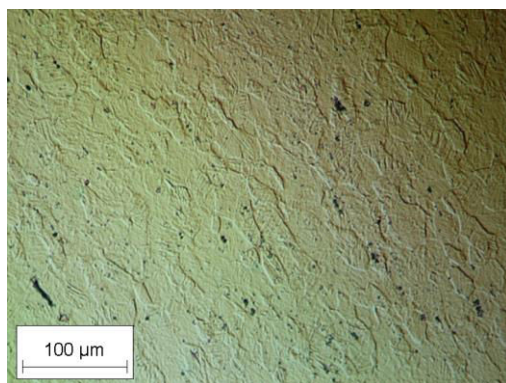


Figure 4.1 : Métallographie du NiTi.

Avant de débuter les caractérisations mécaniques, deux analyses complémentaires sont effectuées en routine : l'analyse DRX afin de vérifier la structure cristallographique et des analyses EDS afin de vérifier l'homogénéité chimique des échantillons.

La caractérisation DRX a permis de constater que l'alliage de NiTi (at.%) présentait bien une structure cristallographique de type B2 (fig. 4.2) et de déterminer le paramètre de maille ($a=0,3033\text{nm}$).

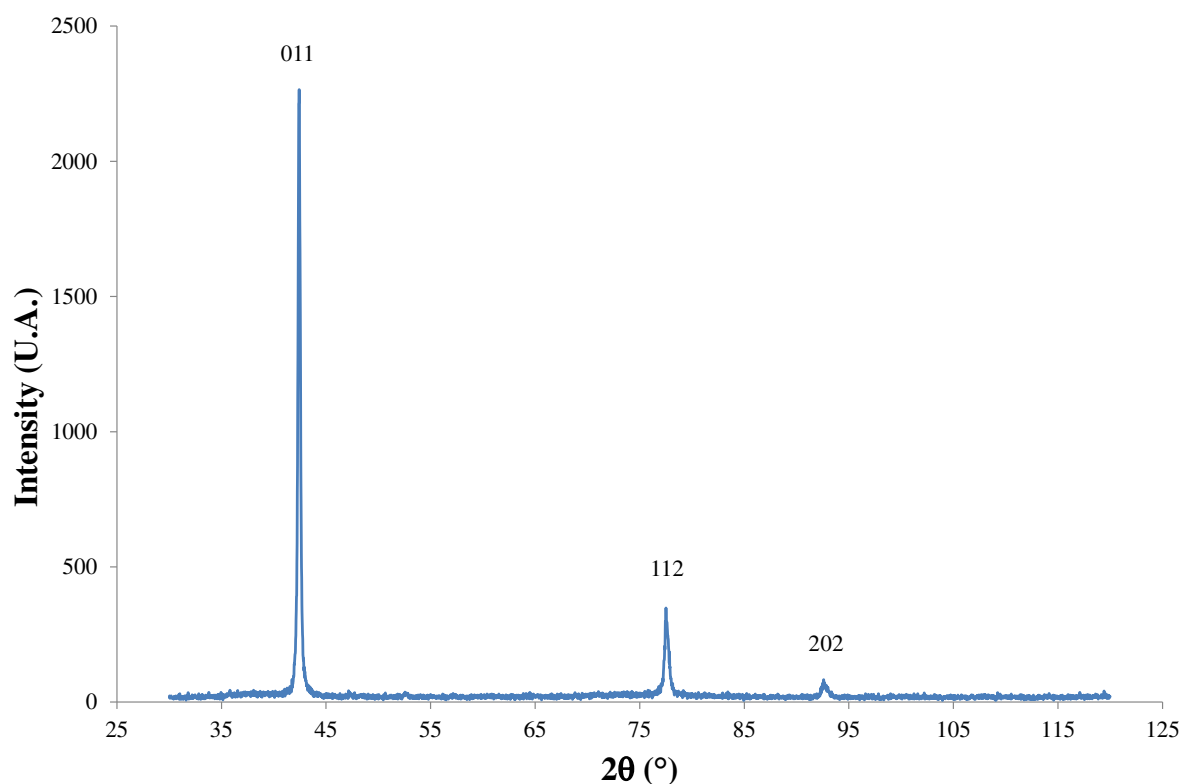
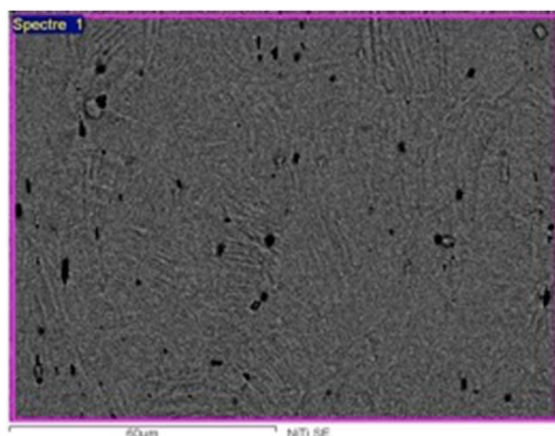


Figure 4.2 : Diffractogramme de l'alliage NiTi de réception.

L'analyse EDS permet de vérifier l'homogénéité chimique de l'alliage NiTi et d'assurer une cohérence des résultats ultérieurs. Les résultats des analyses par zones et par pointés montrent une distribution homogène des éléments chimiques (fig. 4.3).



Elément	% Masse	% Atomique
Ti	45,3 ± 0,6	50,5 ± 0,6
Ni	54,7 ± 0,6	49,6 ± 0,6

Figure 4.3 : Analyse EDS de l'alliage NiTi.

Dans ce chapitre, l'étude sera aussi menée sur le CP-Ti (en tant que matériau de référence) et le Ti-27Nb (alliage superélastique) dont le protocole expérimental d'élaboration et de préparation métallurgique a été présenté dans le chapitre 3.

3. Mesure de la superélasticité

3.1. A partir des courbes de traction

A partir des essais de traction cycliques, il est possible de caractériser les propriétés superélastiques des alliages. Pour chaque cycle, une déformation recouvrable (ϵ_{rec}) peut être mesurée à partir de l'analyse de la courbe à la décharge (fig. 4.4). Cette déformation est constituée de deux contributions, une première correspondant à la déformation élastique (ϵ_e) et une seconde correspondant à la déformation superélastique (ϵ_{se}). La frontière entre ces contributions peut être visualisée à partir de la tangente à la courbe contrainte-déformation au premier stade de la décharge : cette tangente, lorsqu'elle coupe l'axe des abscisses, délimite les 2 contributions. Lorsque la déformation imposée n'est pas entièrement réversible, il subsiste une déformation résiduelle notée ϵ_{res} . L'ensemble de ces déformations correspond à la déformation totale (ϵ_{tot}) imposée au matériau.

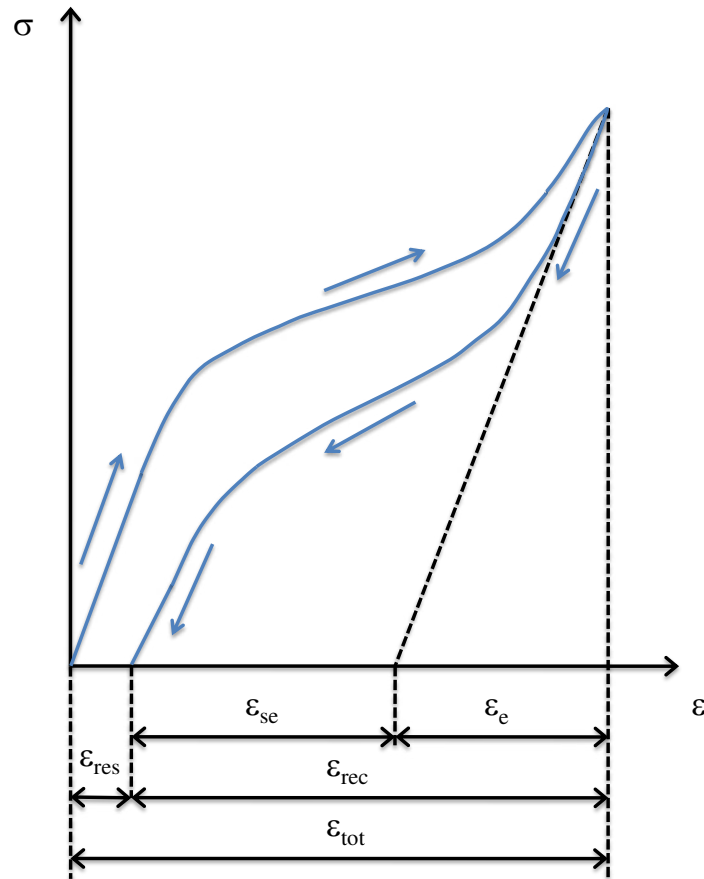


Figure 4.4: Schéma d'un essai de traction cyclique illustrant les caractéristiques mécaniques d'un alliage superélastique.

La donnée qui nous intéresse donc plus particulièrement dans cette étude est la contribution notée ϵ_{se} qui informe directement sur la superélasticité présente dans un matériau. Les courbes de traction cycliques obtenues pour les alliages Ti-27Nb et NiTi sont présentées respectivement dans les figures 4.5 et 4.6. Pour les deux alliages, la déformation est totalement recouvrable jusqu'à la fin du plateau en contrainte. Ce phénomène est essentiellement dû à la transformation de phase sous contrainte qui se traduit également par une non-superposition des courbes charge-décharge et donc par la formation d'une hystérésis. Au-delà du plateau, une déformation résiduelle persiste, indiquant le début de la déformation plastique.

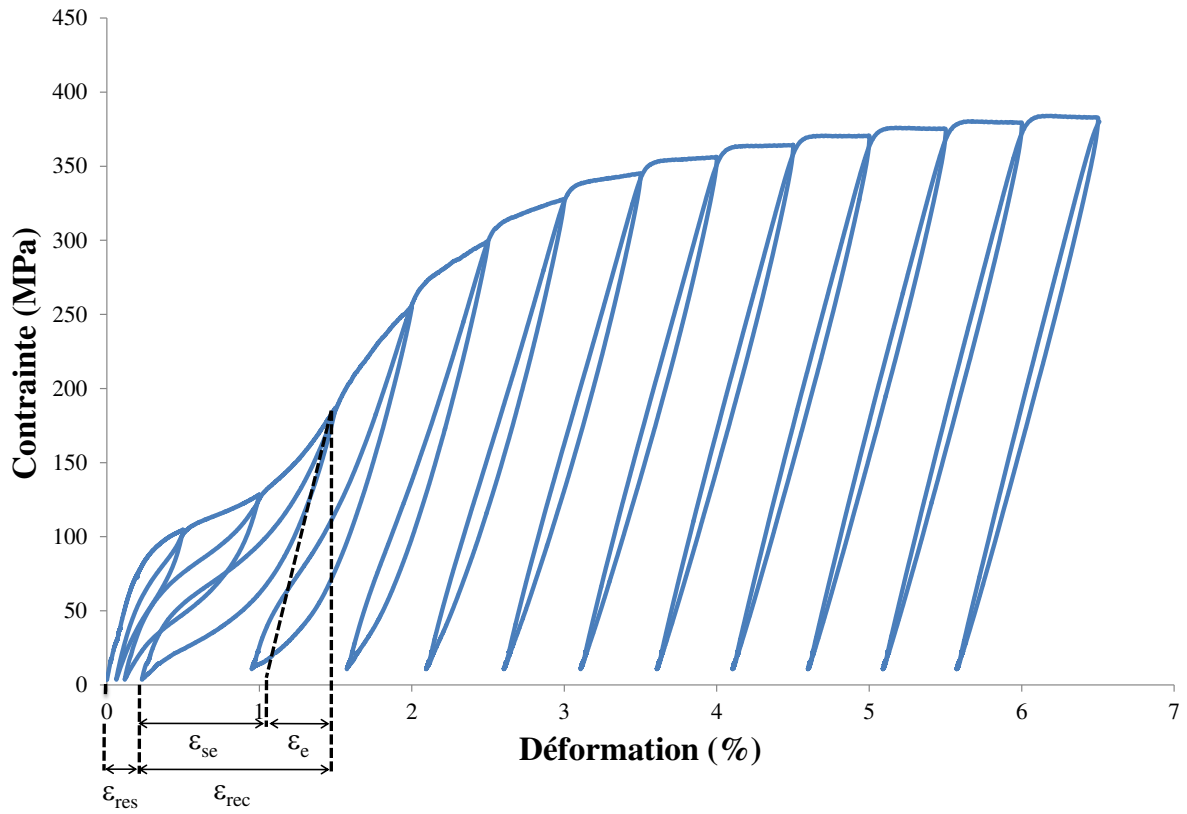


Figure 4.5 : Traction cyclique de l'alliage Ti-27Nb.

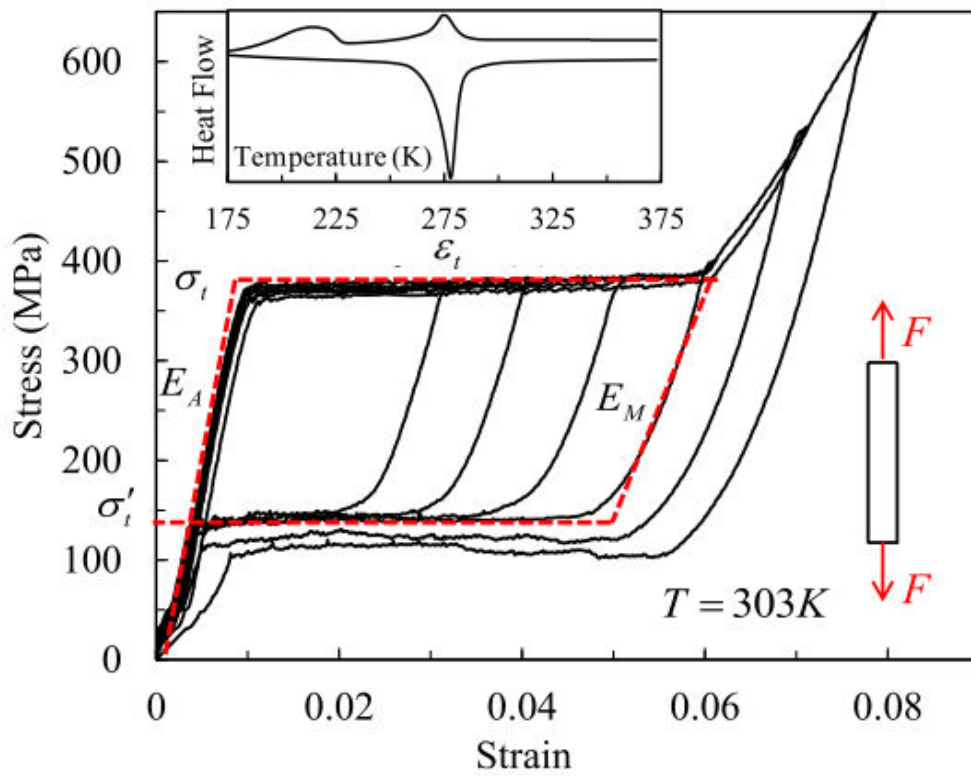


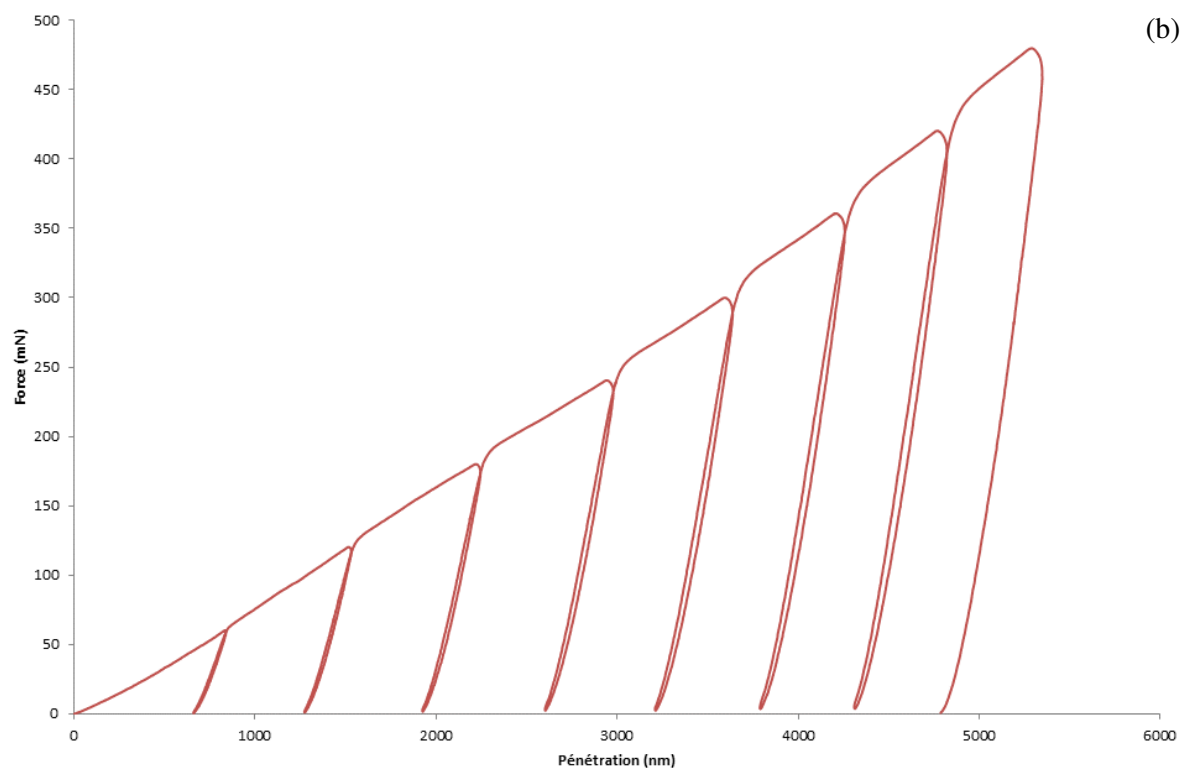
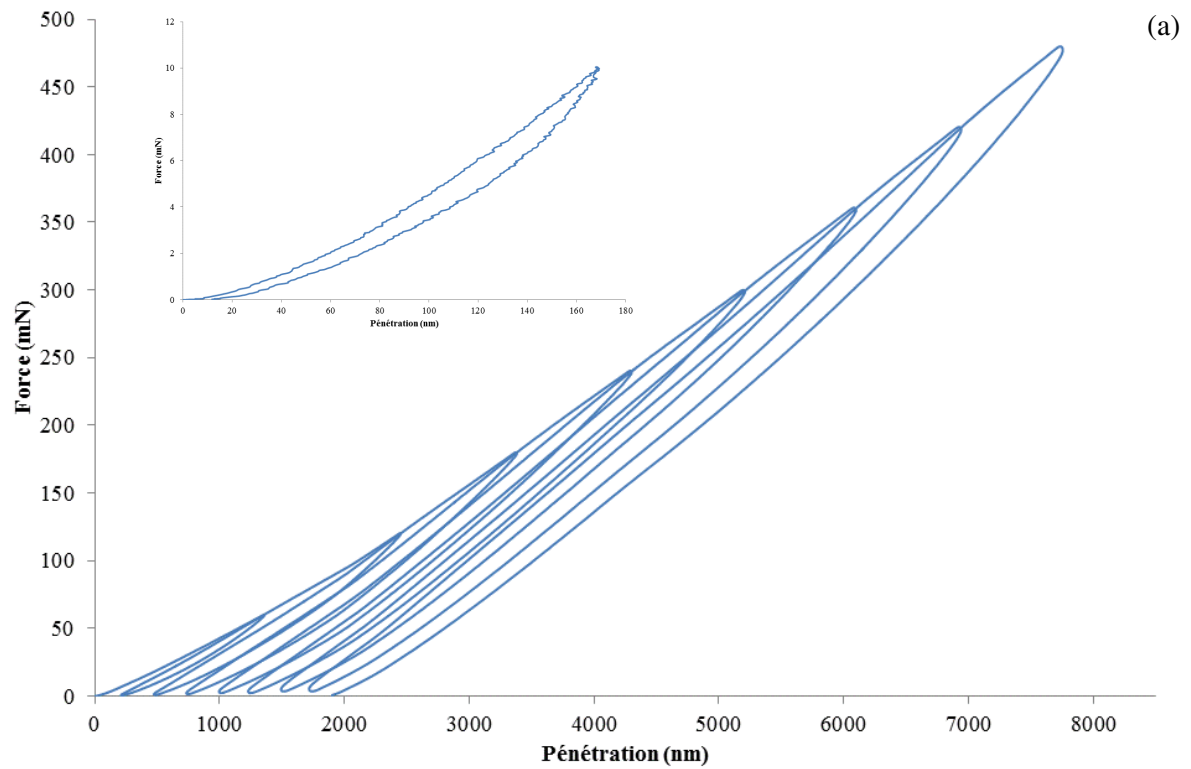
Figure 4.6 : Traction cyclique de l'alliage NiTi SE [1].

3.2. A partir des courbes de nanoindentation

3.2.1. Méthode conventionnelle : η_h et η_w

Récemment, plusieurs auteurs ont mesuré l'effet superélastique de l'alliage NiTi SE à l'échelle sub-micrométrique en utilisant des techniques de micro- et nanoindentation instrumentée [2-4]. Nous avons à notre tour souhaité mettre en évidence cet effet sur l'alliage Ti-27Nb en utilisant le même procédé. Les courbes cycliques charge-déplacement réalisées sur les trois échantillons par nanoindentation sont présentées dans la figure 4.7. On peut constater que les courbes cycliques du NiTi (fig. 4.7a) et du Ti-27Nb (fig. 4.7b) montrent de la superélasticité. En effet, on peut observer pour ces deux échantillons une hystérésis entre la charge et la décharge similaire à celle observée sur les courbes de traction. Pour rappel, dans ces matériaux une transformation de phase martensitique sous contrainte intervient lors de la charge qui s'avère être réversible sous certaines conditions. D'après nos courbes de nanoindentation cyclique, la martensite formée dans le matériau lors du processus de charge peut se retransformer complètement à l'état d'austénite d'origine. En effet lorsqu'une petite charge est appliquée, on observe que la courbe revient à l'origine à la décharge et ainsi que l'absence d'empreinte résiduelle à la surface du matériau (fig. 4.7a). A travers cette transformation de phase, la restauration de la déformation produite par l'indentation est possible dans les alliages superélastiques. A l'inverse, pour le CP-Ti la courbe de nanoindentation cyclique ne montre aucune hystérésis (fig. 4.7c) et présente une empreinte résiduelle à la décharge.

La différence significative entre ces courbes est située dans l'importance de la profondeur d'indentation résiduelle (h_p) par rapport à la profondeur de pénétration maximum (h_{max}), et dans le travail élastique W_{el} (représenté par l'aire sous la courbe à la décharge) par rapport au travail total W_t (représenté par l'aire totale sous la courbe de charge : $W_t = W_{pl} + W_{el}$) (fig. 4.8).



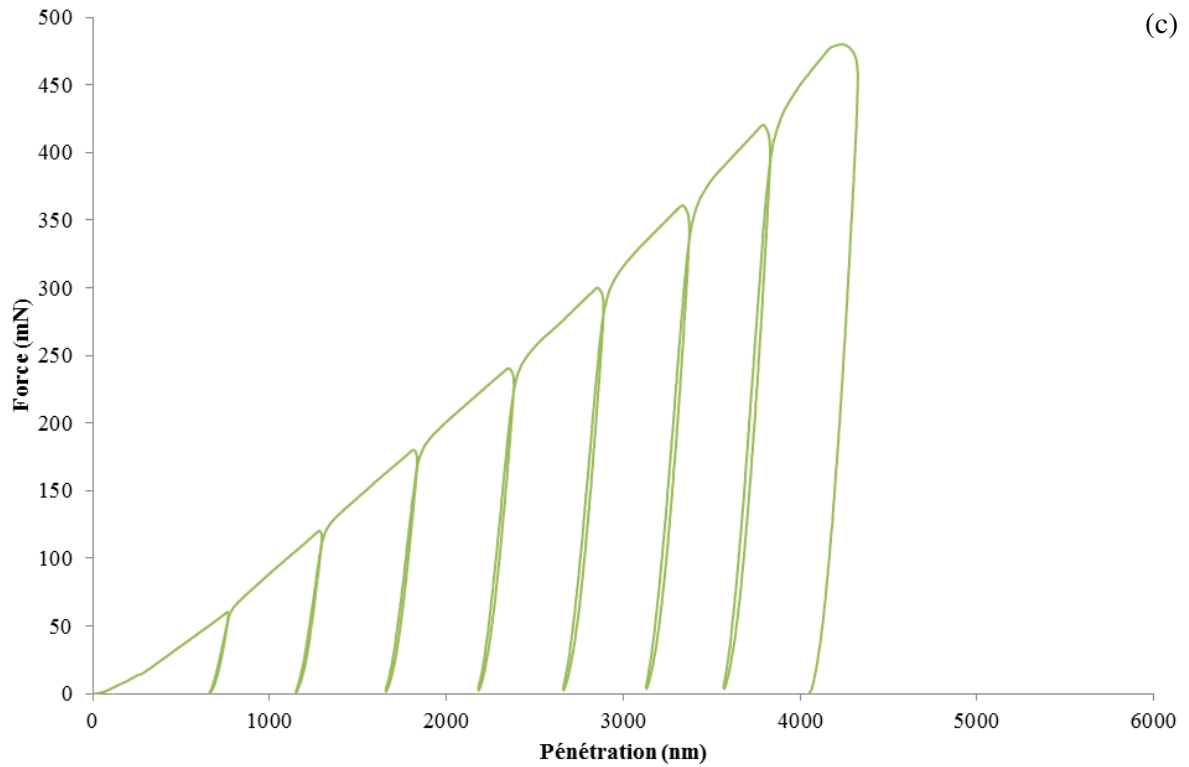


Figure 4.7 : Courbes force-pénétration obtenues par des essais de nanoindentation cyclique sur le NiTi (a), le Ti-27Nb (b) et le CP-Ti (c) avec la pointe sphérique.

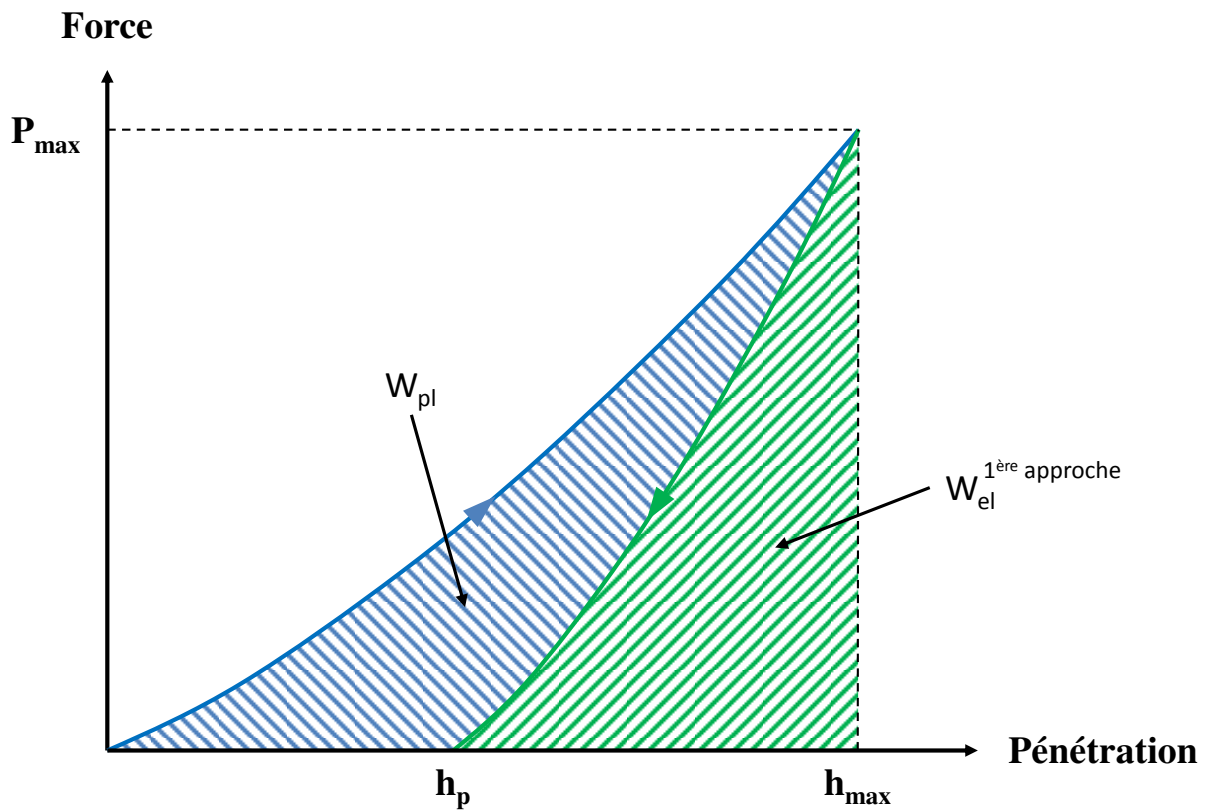


Figure 4.8 : Représentation schématique du travail plastique (W_{pl}) et élastique ($W_{el}^{(1ère\ approche)}$) sur une courbe charge-déplacement.

L'effet superélastique induit par nanoindentation peut être caractérisé quantitativement par le ratio de restauration calculé soit à partir de la profondeur (η_h) soit à partir du travail (η_w).

Le ratio de restauration η_h est défini comme :

$$\eta_h = \frac{(h_{max} - h_p)}{h_{max}}$$

où h_{max} et h_p sont respectivement la profondeur d'indentation maximum à la charge et la profondeur d'indentation résiduelle après décharge (fig. 4.8).

Le ratio de restauration η_w est défini comme :

$$\eta_w = \frac{W_{el}^{(1^{ère} approche)}}{W_t}$$

où W_{el} est le travail élastique et W_t représente le travail total, nécessaire pour déplacer l'indenteur dans l'alliage (fig. 4.8).

3.2.2. Nouvelle approche : η_{hse} et η_{wse}

En se basant sur la méthodologie utilisée pour les courbes de traction, qui consiste à séparer la déformation recouvrable en deux contributions élastique et superélastique, une nouvelle méthode de calcul des ratios de restauration a été mise en place. Cette méthodologie appliquée aux courbes de nanoindentation permet de dissocier la contribution superélastique contenue dans les ratios de restauration utilisés dans la méthode conventionnelle (η_h et η_w). Pour déterminer ces nouveaux ratios de restauration en profondeur et en travail représentant la contribution superélastique, le paramètre de profondeur h_r est utilisé et le calcul de l'aire W_{se} est effectué.

Le ratio η_{hse} est alors défini comme :

$$\eta_{hse} = \frac{(h_r - h_p)}{h_{max}}$$

où h_{max} et h_p sont respectivement les profondeurs d'indentation maximum à la charge et résiduelle après décharge, h_r représentant l'enfoncement plastique (fig. 4.9).

Le ratio η_{wse} est défini comme :

$$\eta_{wse} = \frac{W_{se}}{W_t}$$

où W_{se} représente la contribution superélastique et est représentée par l'aire hachurée orange sur la figure 4.9, et W_t représente le travail total.

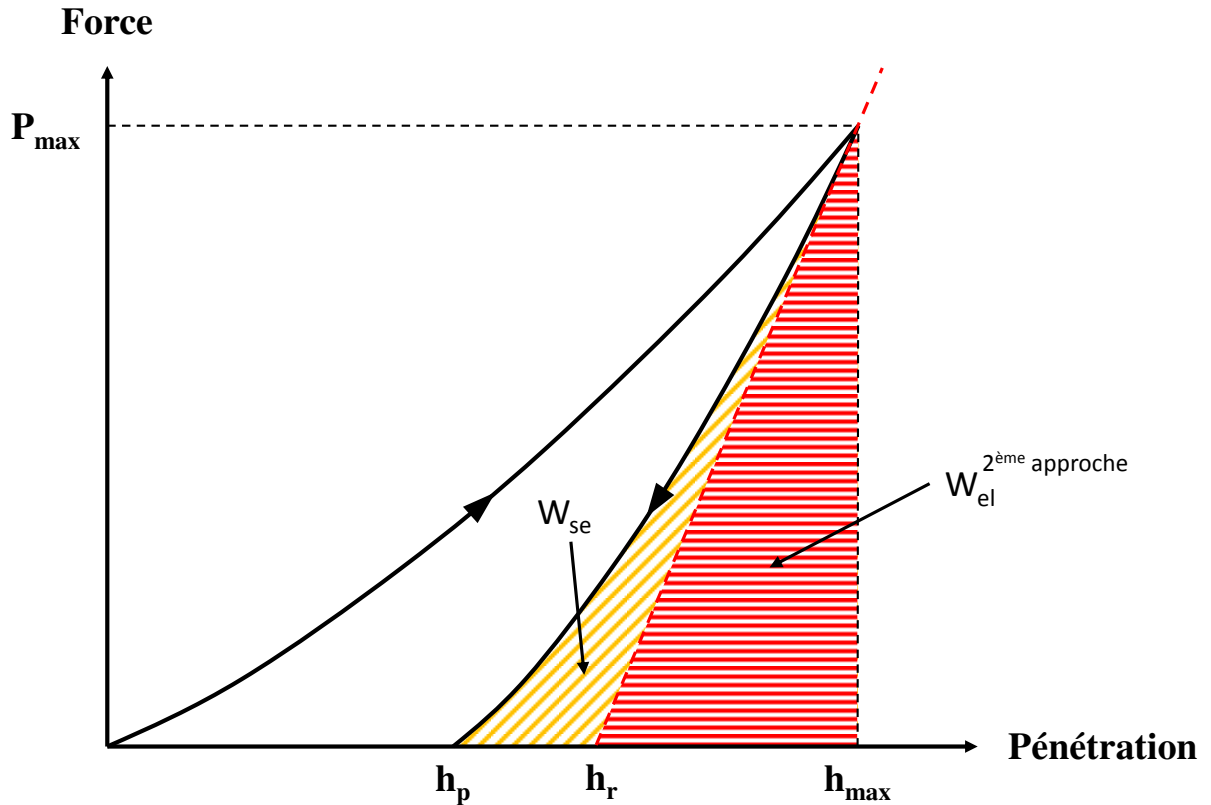


Figure 4.9: Représentation schématisée du travail superélastique (W_{se}) et élastique ($W_{el}^{(2^{ème} \text{ approche})}$) sur une courbe charge-déplacement.

4. Résultats

4.1. Traction

Afin d'évaluer le comportement superélastique des alliages Ti-27Nb et NiTi, des essais de tractions cycliques ont été menés. Pour ces essais, la déformation est incrémentée par pas de 0,5% afin d'analyser précisément le domaine de la déformation recouvrable (ϵ_{rec}). Les courbes de traction cyclique du Ti-27Nb et du NiTi ont été présentées précédemment dans les figures 4.5 et 4.6, et les caractéristiques correspondants au maximum de déformation recouvrable pour chaque alliage sont reportées dans le tableau 4.1.

La déformation recouvrable est importante dans les deux alliages, mais elle est beaucoup plus élevée dans l'alliage NiTi qui présente une déformation recouvrable de 7,8%, ce qui correspond à 2% de déformation supplémentaire après la fin du plateau en contrainte. Le Ti-27Nb présente quant à lui une déformation recouvrable bien moindre que le Nitinol, de 1,3%. Pour les deux alliages, cette déformation recouvrable est la somme de deux contributions : la déformation élastique (ϵ_e) et la déformation superélastique (ϵ_{se}). La déformation élastique contribue pour moins du tiers de la déformation recouvrable. La déformation superélastique,

qui contribue à la majeure partie de la déformation recouvrable, est due à la disparition de la martensite qui avait été formée lors de la charge au niveau du plateau de contrainte. Cette transformation de phase réversible est aussi traduite par la présence d'une hystérésis sur les courbes de traction cyclique.

	$\epsilon_{\text{tot}} (\%)$	$\epsilon_e (\%)$	$\epsilon_{\text{se}} (\%)$	$\epsilon_{\text{res}} (\%)$	$\epsilon_{\text{rec}} (\%)$
Ti-27Nb	1,5	0,4	0,9	0,2	1,3
NiTi	7,8	2,3	5,5	0	7,8

Tableau 4.1 : Caractéristiques superélastiques des alliages Ti-27Nb et NiTi.

Pour l'alliage Ti-27Nb, une comparaison avec la littérature montre que les caractéristiques élastiques restent inférieures à celles obtenues par Kim et al., qui sont de 2% de déformation recouvrable pour une déformation totale de 2,5% [5]. Cette différence est due au protocole thermomécanique appliqué par ces auteurs qui implique notamment un taux de laminage de 95% entraînant une forte texturation du matériau. En effet, il a été montré que la déformation engendrée par la transformation pouvait être maximale lorsque l'axe de contrainte était parallèle à la direction [011] [6]. Or, ce type de texture très favorable est généralement obtenu après un recuit de recristallisation faisant suite à des taux de laminage important [7-9]. Dans cette étude, le faible taux de laminage utilisé (50%) n'est donc pas suffisant pour obtenir cette texture optimale ce qui explique la différence de valeur de déformation recouvrable par rapport à la littérature.

4.2. Nanoindentation

4.2.1. η_h et η_w

Pour les essais d'indentation Berkovich réalisés dans l'alliage superélastique NiTi, les valeurs moyennes des ratios de restauration η_h et η_w sont de 44%. Ces valeurs sont en accord avec celles de la littérature, évaluées à 45% [2-4]. Ces ratios sont significativement plus élevés que la valeur de 13% obtenue à la fois pour les ratios η_h et η_w du CP-Ti et du Ti-27Nb pour des hauteurs d'indentation comprises entre 350 et 3800nm. Toutefois pour les 3 matériaux étudiés, les ratios η_h et η_w sont trouvés indépendants de la profondeur de pénétration avec cette pointe Berkovich. Sur les figures 4.10 et 4.11, qui présentent l'évolution des ratios η_h et η_w en fonction de la hauteur de pénétration, les courbes du CP-Ti et du Ti-27Nb apparaissent confondues, aucune différence n'est donc trouvée entre un matériau conventionnel et un matériau présentant des propriétés de superélasticité inférieures à celles du NiTi. Ces résultats

sont surprenants, car on pourrait penser que le titane CP-Ti serait susceptible de présenter des ratios de restauration nuls puisque ce matériau ne présente aucune propriété de superélasticité. Or, d'après nos mesures ce n'est pas le cas. Et les propriétés du CP-Ti apparaissent proches de celles du Ti-27Nb. Un début d'explication serait que pour des matériaux élastoplastiques comme le titane, le travail réversible et le travail irréversible proviennent respectivement de la déformation élastique et de la déformation plastique. En pointe Berkovich, les ratios η_h et η_w ne permettent donc pas de distinguer un comportement élastique d'un comportement superélastique faible. On en déduit que les ratios η_h et η_w contiennent à la fois la contribution élastique et superélastique.

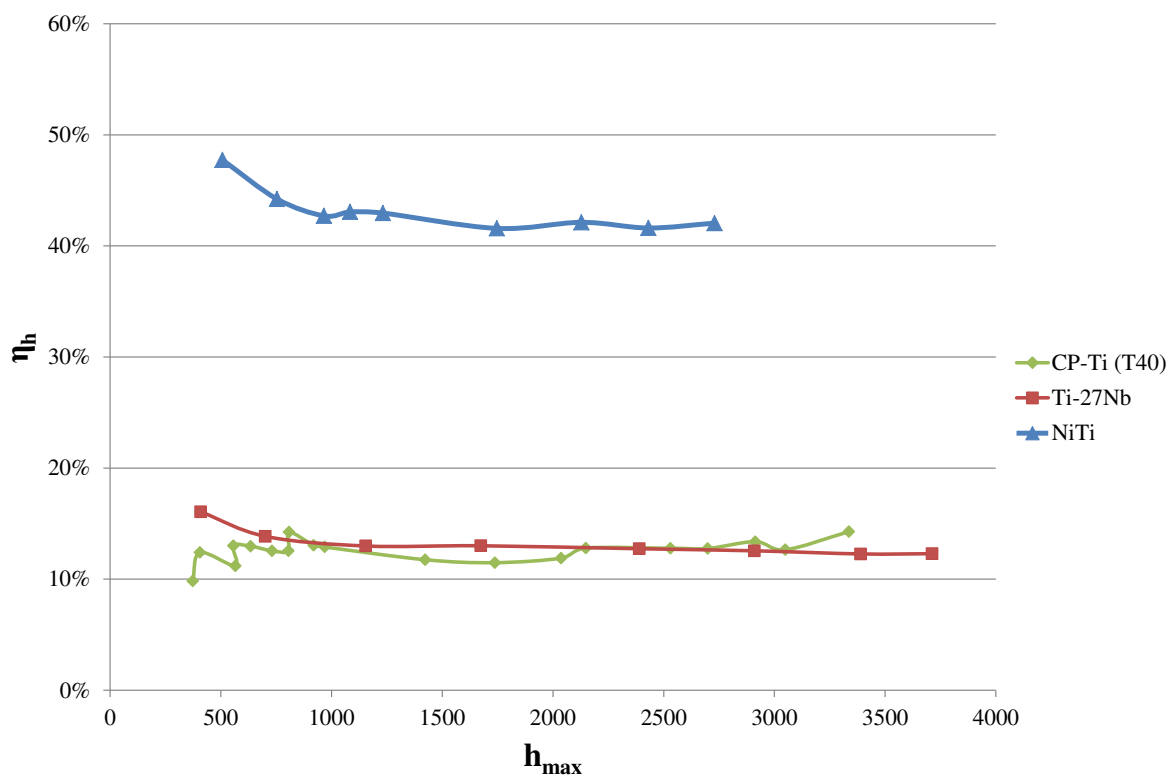


Figure 4.10 : Ratio de restauration η_h en fonction de la hauteur de pénétration en pointe Berkovich.

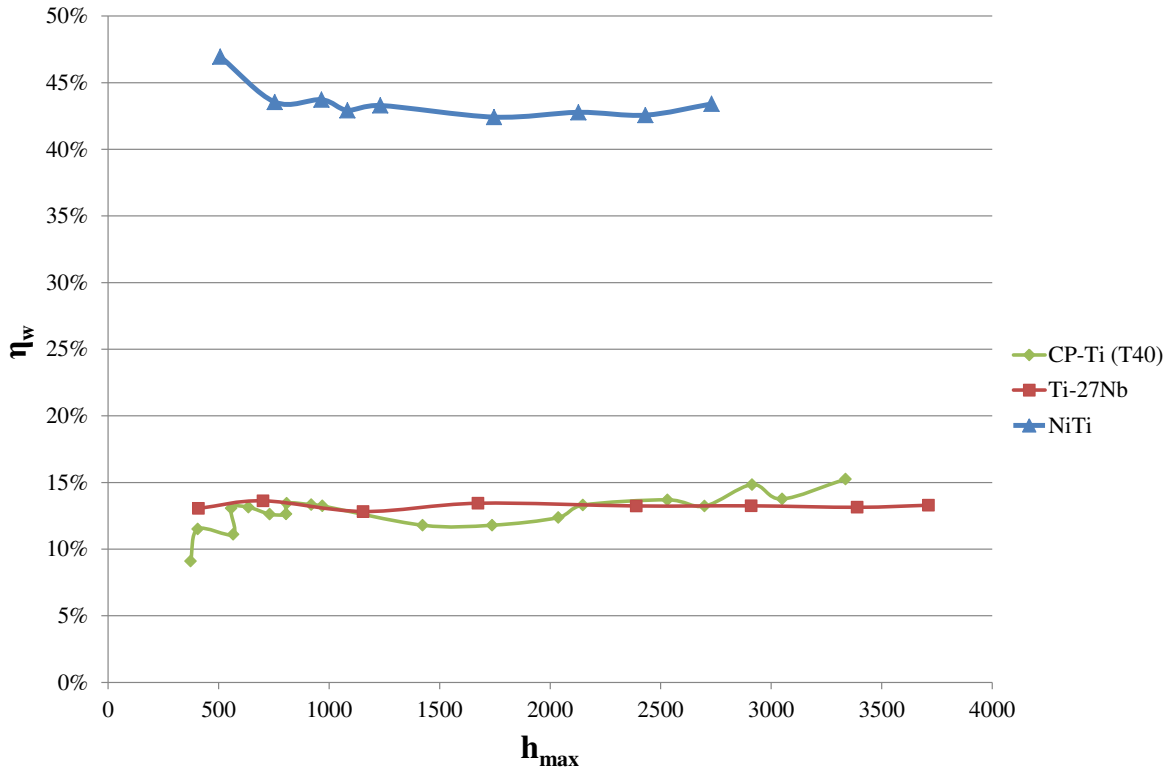


Figure 4.11 : Ratio de restauration η_w en fonction de la hauteur de pénétration en pointe Berkovich.

Les figures 4.12 et 4.13 présentent respectivement les résultats obtenus pour η_h et η_w avec la pointe sphérique, ils sont tracés en fonction de la déformation représentative (ε_r). Les ratios ont été présentés en utilisant le concept de la déformation représentative, proposée originellement par Tabor [10], car sous un indenteur sphérique la déformation est proportionnelle au rapport du rayon de contact (a) et du rayon de l'indenteur (R). La déformation représentative est alors définie par la formule suivante :

$$\varepsilon_r = 0,2 \frac{a}{R} \quad [11]$$

Le rayon de contact peut être exprimé à partir de l'analyse des courbes charge-déplacement en utilisant la méthode d'Oliver & Pharr [12]. Ce rayon est obtenu à partir de la hauteur de contact h_c qui est égale à $h_c = h_{\max} - 0,75(P_{\max}/S)$, ou h_{\max} est la hauteur de pénétration à la charge maximal, S est la pente à la décharge, et P_{\max} est la charge maximal. Le rayon de contact a est exprimé par la formule suivante :

$$a = \sqrt{(2h_c R - h_c^2)}$$

A l'inverse des indentations Berkovich, les valeurs des ratios de restauration à la fois pour η_h et pour η_w sont significativement plus importantes sous des indentations sphériques, l'effet superélastique étant plus prononcé sous cette pointe. Contrairement aux résultats obtenus avec la pointe Berkovich, on constate cette fois que les ratios de restauration η_h et η_w sont dépendants de la profondeur de pénétration : ils diminuent avec l'augmentation de la déformation représentative, et atteignent aux hautes déformations représentatives les valeurs obtenues avec une pointe Berkovich. Néanmoins, pour des déformations représentatives inférieures à 0,05, la restauration de l'alliage NiTi est pratiquement complète ($\eta_h = 80\%$ et $\eta_w = 74\%$). Les indentations avec une pointe sphérique permettent également de distinguer les différentes capacités de restauration des alliages de titane, allant d'un comportement conventionnel pour le CP-Ti à un comportement superélastique pour le NiTi et le Ti-27Nb, ce qui est visible sur les figures 4.12 et 4.13 à travers des courbes bien distinctes. Ce résultat souligne la plus grande aptitude de la pointe sphérique à sonder la superélasticité par rapport à la pointe Berkovich.

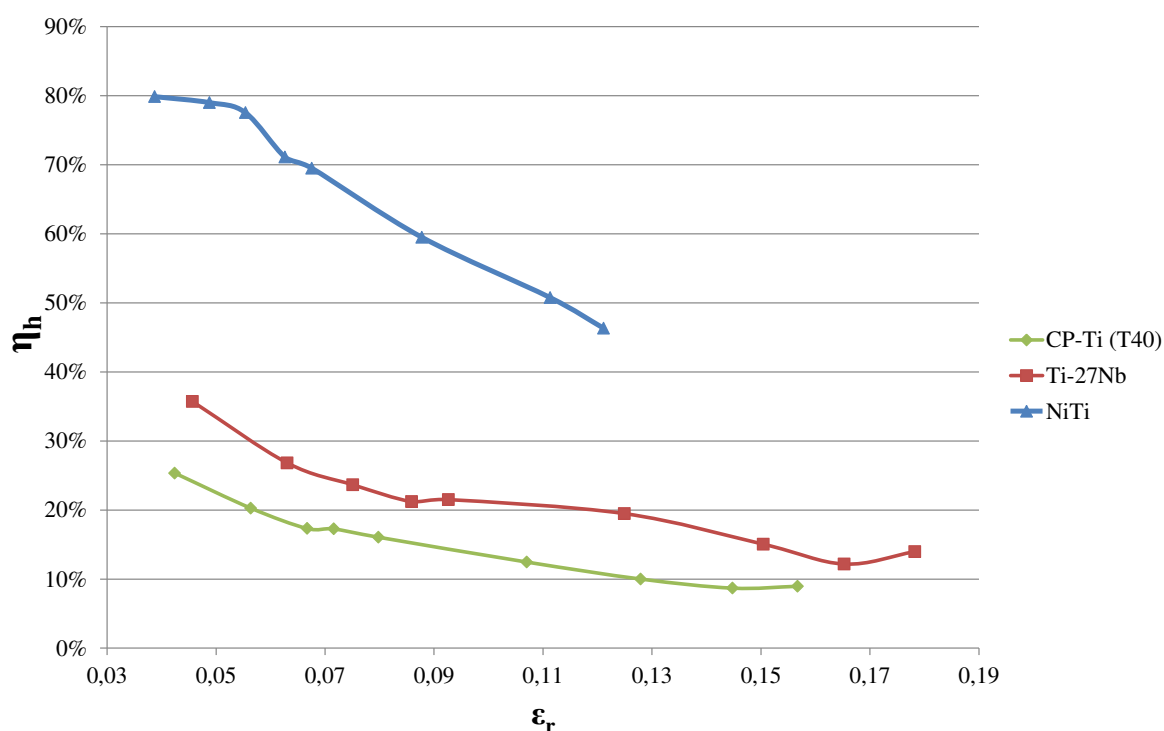


Figure 4.12 : Ratio de restauration η_h en fonction de la déformation représentative (ϵ_r) en pointe sphérique.

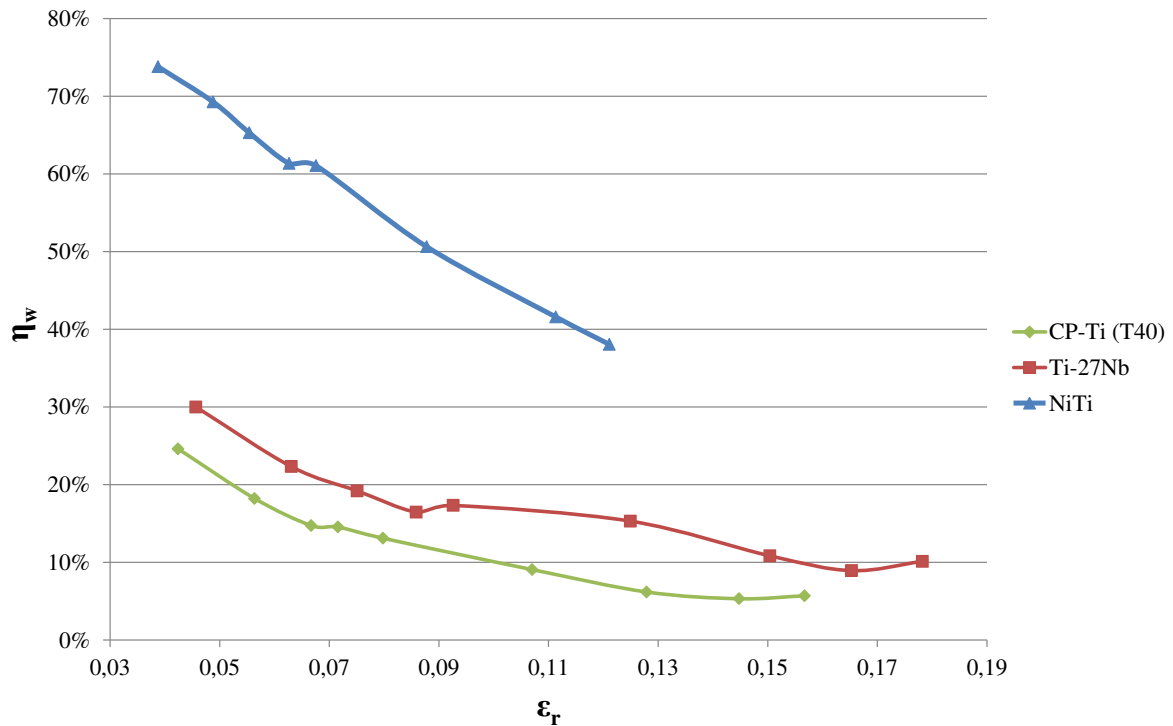


Figure 4.13 : Ratio de restauration η_w en fonction de la déformation représentative (ϵ_r) en pointe sphérique.

4.2.2. η_{hse} et η_{wse}

Pour cette nouvelle approche, les ratios de restauration η_{hse} et η_{wse} ont été tracés à nouveau en fonction de la profondeur d'indentation et de la déformation représentative avec respectivement la pointe Berkovich et sphérique (fig. 4.14 à 4.17). Cette approche devrait permettre de quantifier uniquement la contribution superélastique à partir des courbes de nanoindentation. Le titane CP-Ti ne présentant aucune superélasticité, cette nouvelle approche n'a pas été appliquée sur ce matériau.

Pour la campagne d'indentation Berkovich dans l'alliage superélastique NiTi, les valeurs moyennes des ratios de restauration η_{hse} et η_{wse} sont respectivement de $19 \pm 0,9\%$ et de $8 \pm 0,4\%$. Les valeurs obtenues pour le Ti-27Nb sont de $4 \pm 0,3\%$ pour le ratio η_{hse} et de $1 \pm 0,3\%$ pour le ratio η_{wse} . Les ratios de restauration obtenus pour l'alliage NiTi sont significativement plus élevés que ceux du Ti-27Nb pour des profondeurs d'indentation comprises entre 350 et 3800nm (fig. 4.14 et 4.15).

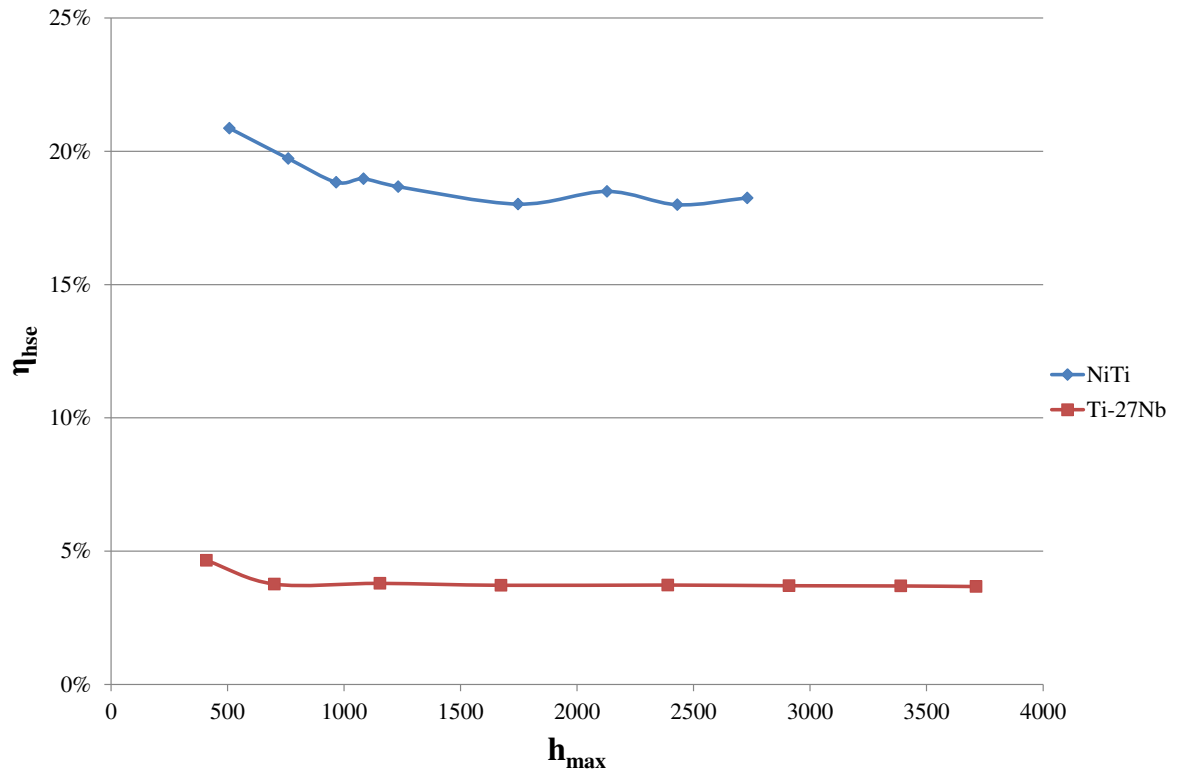


Figure 4.14 : Ratio de restauration η_{hse} en fonction de la hauteur de pénétration en pointe Berkovich.

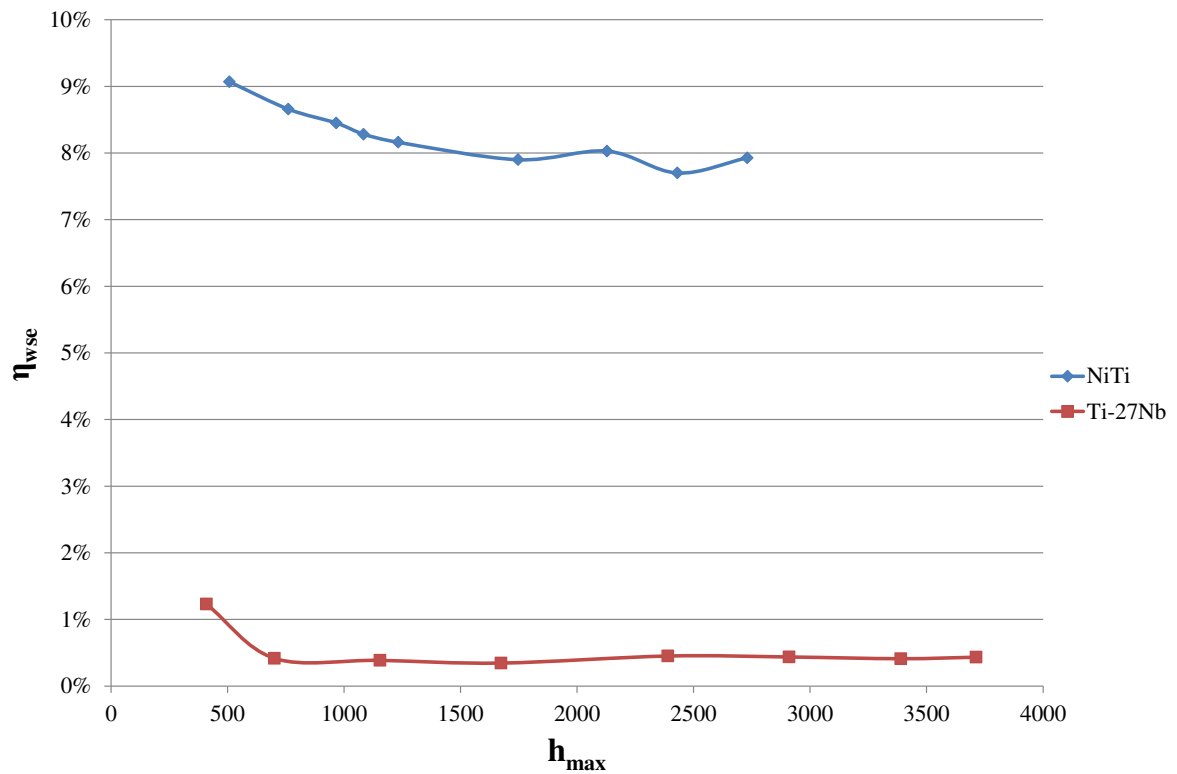


Figure 4.15 : Ratio de restauration η_{wse} en fonction de la hauteur de pénétration en pointe Berkovich.

Avec la pointe sphérique, on observe que les ratios η_{hse} et η_{wse} diminuent lorsque la déformation représentative augmente, c'est-à-dire lorsque la hauteur de pénétration augmente (fig. 4.16 et 4.17). Pour l'alliage superélastique Ti-27Nb, la restauration due à la superélasticité est très faible ($\eta_{hse} < 5\%$ et $\eta_{wse} < 1\%$). Pour le NiTi à faibles valeurs de ε_r , la restauration due à la superélasticité est de l'ordre de 35% et de 16% lorsqu'elle est respectivement déterminée à partir de la profondeur d'indentation et du travail. Néanmoins pour les deux alliages, les ratios η_{hse} et η_{wse} aux hautes déformations représentatives approchent les valeurs obtenues avec une pointe Berkovich.

Ce résultat souligne à nouveau que la pointe sphérique est plus appropriée pour sonder la propriété de superélasticité.

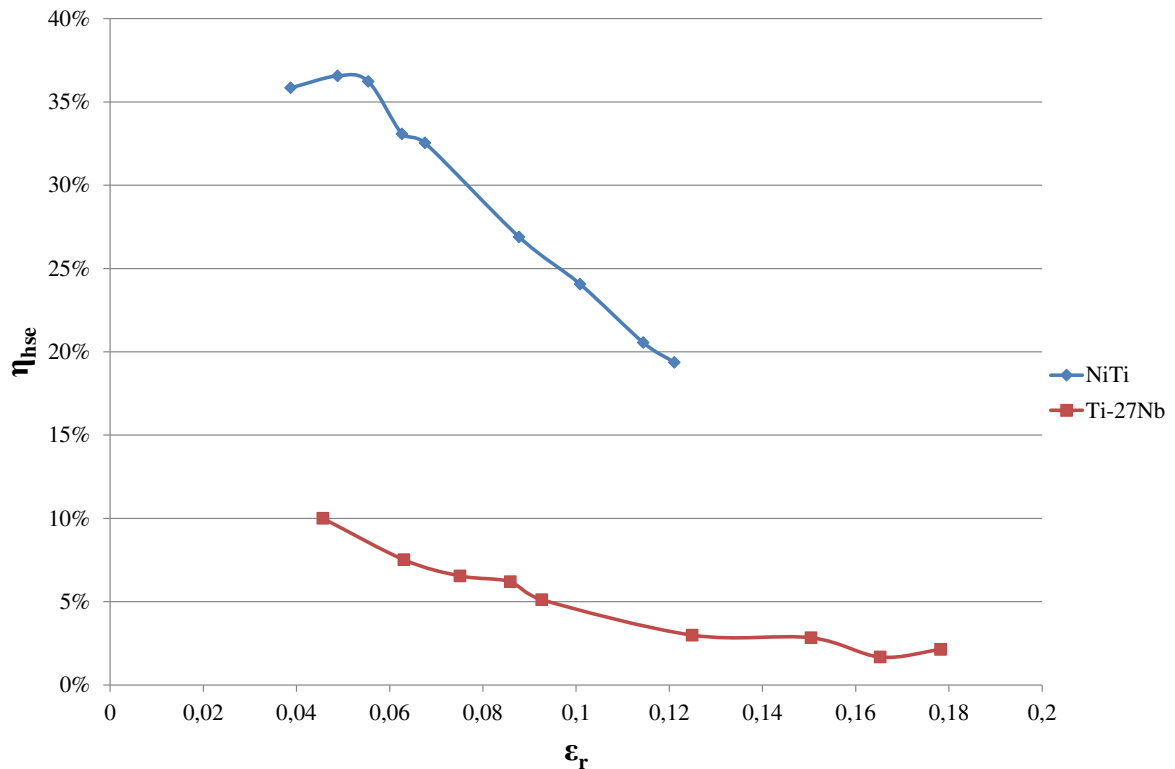


Figure 4.16 : Ratio de restauration η_{hse} en fonction de la déformation représentative (ε_r) en pointe sphérique.

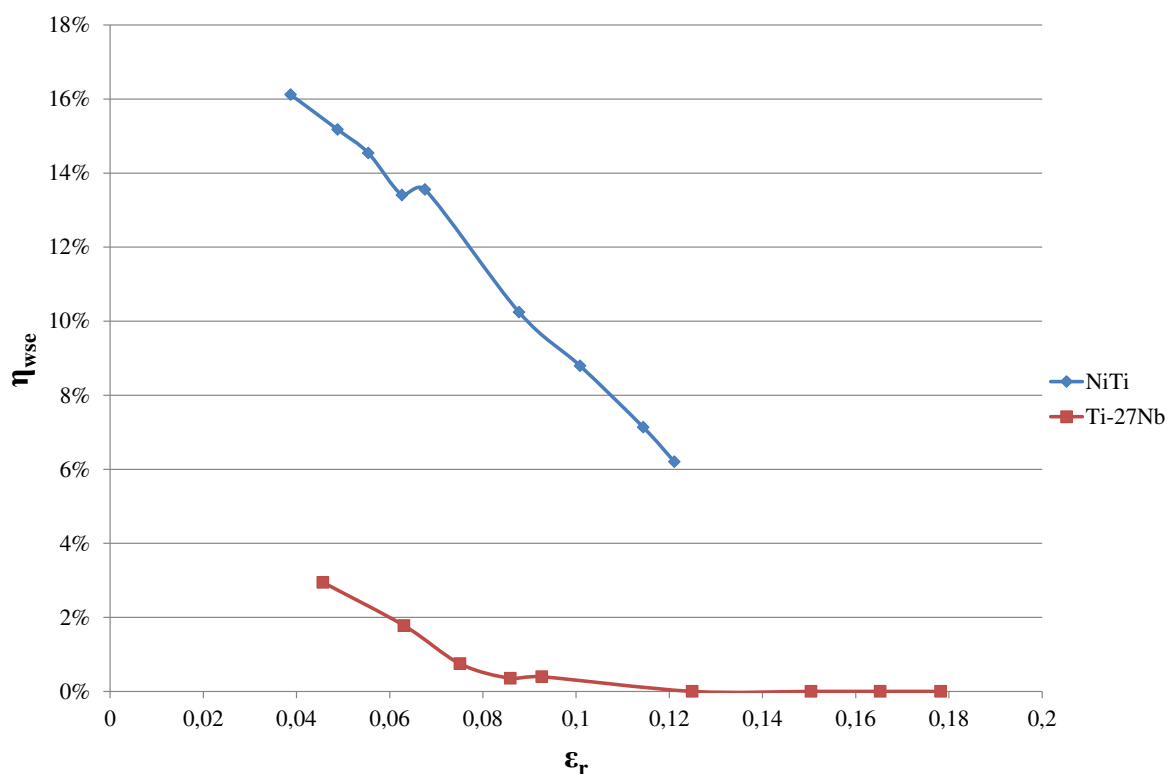


Figure 4.17 : Ratio de restauration η_{wse} en fonction de la déformation représentative (ϵ_r) en pointe sphérique.

Comme pour les ratios conventionnels, les ratios de la nouvelle approche sont trouvés indépendants de la profondeur d'indentation avec la pointe Berkovich, et dépendant de la déformation représentative avec la pointe sphérique. Aussi, les valeurs des ratios de restauration à la fois pour η_{hse} et pour η_{wse} sont trouvées significativement plus importantes sous des indentations sphériques. On observe à nouveau que les ratios obtenus pour le NiTi sont supérieurs à ceux du Ti-27Nb, ce qui est cohérent, le NiTi présentant une superélasticité plus importante que le Ti-27Nb. Ce constat est aussi visible sur les courbes de traction cyclique, le NiTi présentant une déformation recouvrable beaucoup plus importante que le Ti-27Nb.

4.2.3. Effet de l'orientation sur η_{hse}

L'utilisation de la pointe sphérique étant la plus appropriée pour quantifier la superélasticité à partir des essais de nanoindentation, nous avons combiné ces mesures à des cartographies EBSD réalisées sur le Ti-27Nb afin de relier l'orientation cristallographique d'un grain à la superélasticité. Seuls les grains proches des 3 directions principales du triangle fondamental : [001], [101] et [111] ont été sélectionnés pour calculer les valeurs moyennes de η_h et η_{hse} (fig. 4.18). Aucune tendance significative n'est observée sur l'histogramme : l'influence de

l'orientation cristallographique sur la superélasticité n'a pas été mise en évidence à partir de l'étude des courbes de nanoindentation. Ces résultats sont assez éloignés de ceux obtenus par Kim et al. qui montrent que la direction cristallographique [011] présente la déformation maximale engendrée par transformation [7]. Cette différence peut être expliquée par la géométrie de la pointe qui entraîne un test non uniaxial.

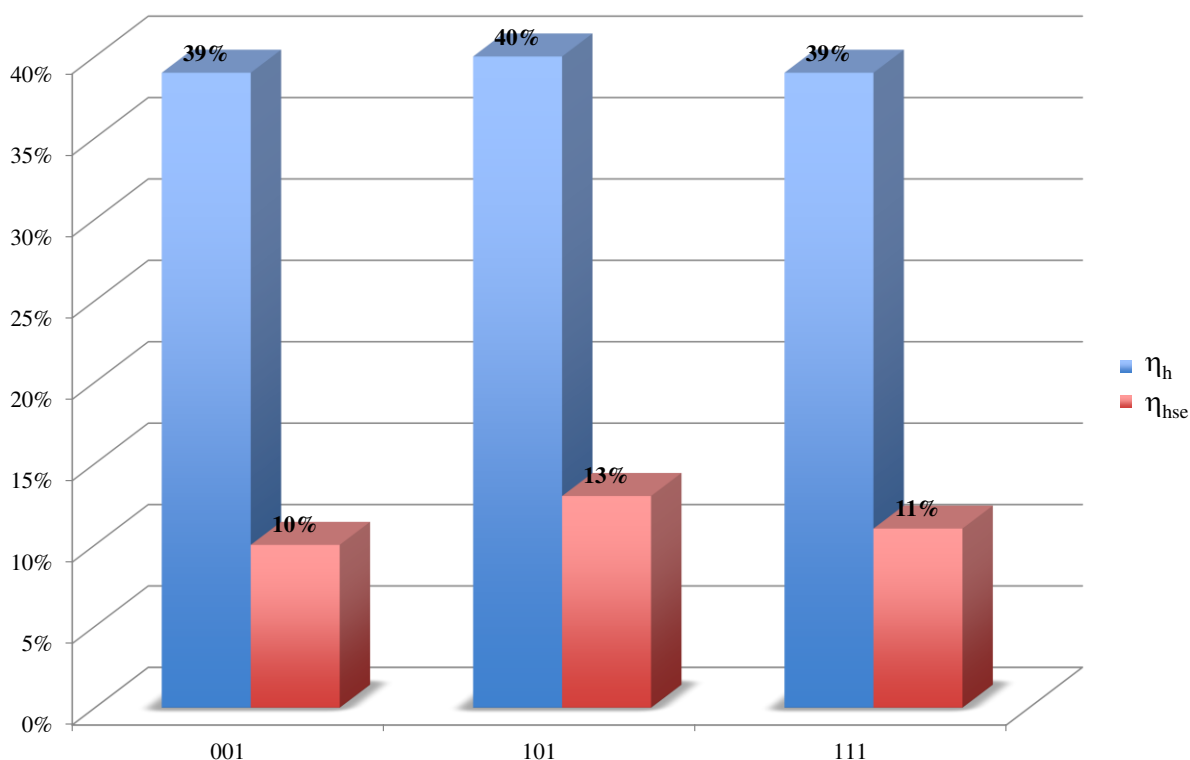


Figure 4.18: Les ratios de restauration η_h et η_{hse} en fonction de l'orientation cristallographique pour l'alliage Ti-27Nb.

5. Discussion

On constate une différence significative entre les valeurs de ratio de restauration obtenues avec les deux types d'indenteur. Cette différence est due principalement à une distribution différente de la déformation sous les 2 types d'indenteurs.

Sous une pointe Berkovich, un haut niveau de déformation tend à être généré immédiatement sous la pointe, même à faible charge appliquée, si bien que la déformation plastique débute dès la mise en contact du matériau et de l'indenteur. Une déformation significative se produit par déplacement de dislocations plutôt que par transformation de phase sous contrainte induite par l'indentation. Muir Wood et al. [13] expliquent que puisque la superélasticité ne peut pas accommoder la haute déformation, cette dernière sera accommodée par une forte densité de

dislocations. La présence d'une densité de dislocations importante stabilisera alors la phase parent et s'opposera à sa transformation en martensite. Néanmoins, n'importe quelle variante de martensite peut se former, mais de façon irréversible, puisque la haute densité de dislocations peut limiter le retour à la phase parent au retrait de la charge appliquée. Par conséquent le haut niveau de déformation sous la pointe saillante inhibe le retour superélastique.

A l'inverse, sous une pointe sphérique, le niveau de déformation reste modéré pour un faible ratio a/R , bien qu'il augmente avec l'accroissement de la charge et qu'il puisse approcher à haute charge celui qui se produit sous la pointe Berkovich. La déformation causée par la distribution de contrainte sous la pointe sphérique peut être accommodée par la formation de martensite induite sous contrainte, permettant alors une restauration superélastique plus complète à la décharge. On arrive à la même conclusion que les auteurs Cheng et al. [14] : la pointe sphérique est plus appropriée pour sonder la superélasticité.

Dans le cas de la méthode conventionnelle ainsi que pour la nouvelle approche, on observe que les ratios η_h et η_{hse} sont toujours supérieurs aux ratios η_w et η_{wse} . Ce phénomène a été également observé dans les travaux de Ni et al. [3] mais aucun élément de réponse n'a été fourni. Une hypothèse qui pourrait expliquer cette différence entre les ratios obtenus à partir des profondeurs de pénétration et de l'aire des courbes de nanoindentation, est la forme des courbes de nanoindentation des matériaux superélastiques (fig. 4.19).

En effet, les matériaux superélastiques présentent généralement des courbes charge-décharge très « fermées ». La courbe de décharge n'a pas une pente unique, puisque de très prononcée au début de la décharge, celle-ci diminue souvent brutalement sur la fin de la décharge. Ceci est illustré sur la figure 4.20 où 2 types de courbes de décharge y sont représentés. Sur cette figure, on observe que l'aire totale sous la courbe ne varie pour ainsi dire pas, alors que la profondeur de pénétration h_p varie énormément entre les formes de courbe 1 et 2. Les ratios déterminés à partir de la profondeur d'indentation seront alors plus importants que ceux déterminés à partir du travail, c'est-à-dire de l'aire de la courbe de nanoindentation. De ce fait, les ratios η_h et η_{hse} sont plus adaptés à la forme caractéristique des courbes de nanoindentation de matériaux superélastiques et semblent donc plus appropriés pour sonder cette propriété.

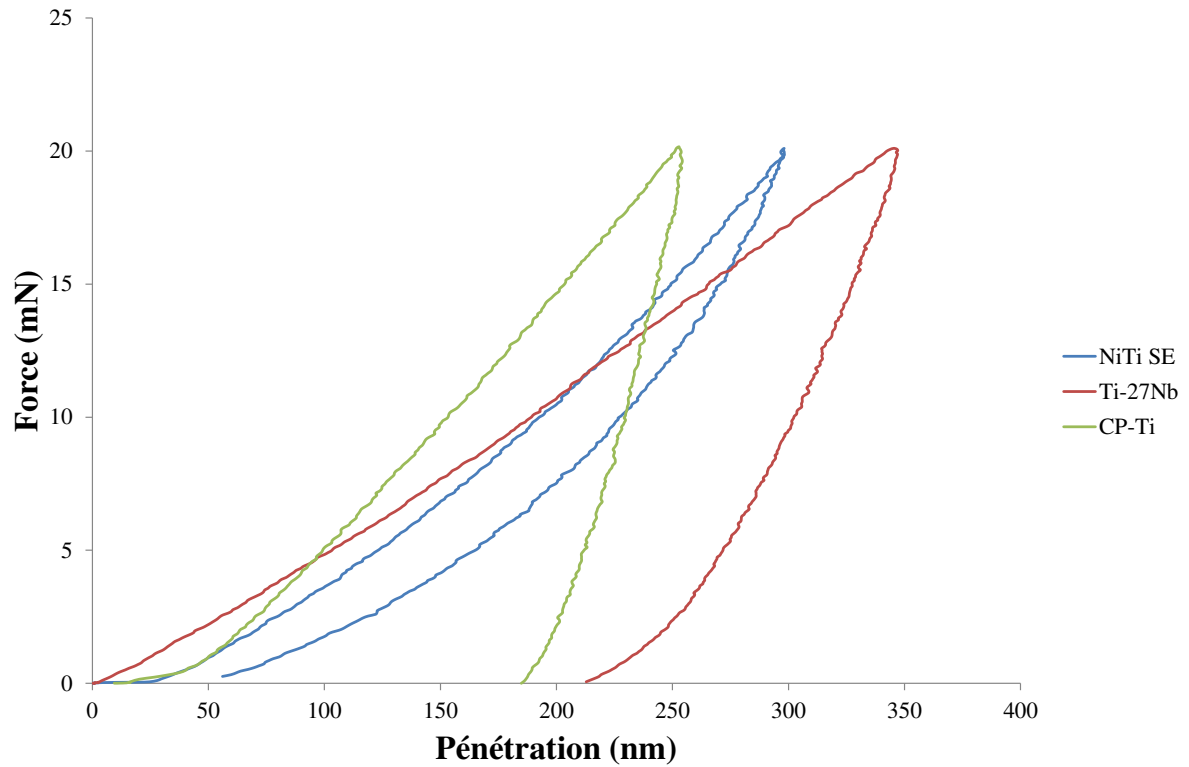


Figure 4.19 : Courbe de nanoindentation sur le NiTi, Ti-27Nb, et le CPTi (T40) en pointe sphérique pour une charge maximum de 20mN.

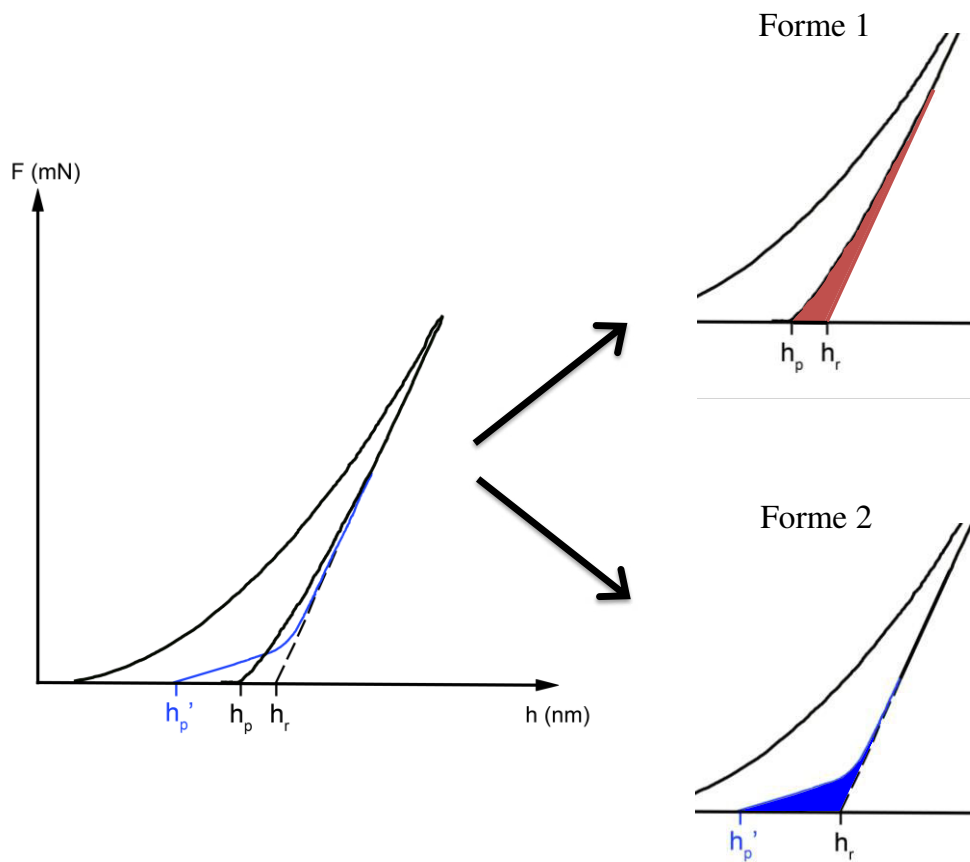


Figure 4.20: Schéma de l'aire sous la courbe de nanoindentation.

6. Conclusion

Nous avons montré que l'effet superélastique existe sous des conditions de chargement complexes comme la nanoindentation et étudié l'amplitude de la restauration des alliages de titane sous ces conditions. Les ratios de restauration sont trouvés indépendants de la hauteur de pénétration avec une pointe Berkovich, tandis qu'ils sont fonction de la déformation représentative avec une pointe sphérique.

L'alliage superélastique NiTi présente les ratios de restauration les plus importants avec les deux types d'indenteurs et par les deux approches utilisées, puis vient l'alliage Ti-27Nb qui présente des ratios moins importants que le Nitinol mais non négligeables et enfin on trouve le titane commercialement pur (CP-Ti) avec les ratios les plus bas. Tous ces résultats sont résumés dans le (Tableau 4.2).

	Sphérique (η pour $\varepsilon_r = 0,05$)				Berkovich (η moyen)			
	η_h	η_w	η_{hse}	η_{wse}	η_h	η_w	η_{hse}	η_{wse}
NiTi	80%	74%	36%	16%	44%	44%	19%	8%
Ti-27Nb	36%	30%	10%	3%	13%	13%	4%	1%
CP-Ti	25%	25%	-	-	13%	13%	-	-

Tableau 4.2: Récapitulatif des ratios de restauration de l'étude.

Les résultats de cette étude montrent qu'il est difficile de différencier un matériau conventionnel d'un matériau faiblement superélastique à partir d'essais en pointe Berkovich. Néanmoins, les valeurs des ratios de restauration obtenus avec la pointe sphérique permettent de montrer une différence significative de comportement entre les 3 matériaux.

Les premiers résultats sur l'influence de l'orientation cristallographique d'un grain sur la propriété de superélasticité n'ont montré aucune tendance.

La nanoindentation, et plus particulièrement avec une pointe sphérique, offre une nouvelle méthode pour étudier la superélasticité à l'échelle sub-micrométrique.

Références Bibliographiques

- [1] B.S. Shariat, Y. Liu, G. Rio, *Intermetallics* 50 (2014) 59-64
- [2] W. Ni, Y.T. Cheng, D.S. Grummon, *Surface and Coatings Technology* 177–178 (2004) 512–517
- [3] W. Ni, Y.T. Cheng, D.S. Grummon, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 750 (2003)
- [4] W.Y. Ni, Y.T. Cheng, D.S. Grummon, *Applied Physics Letters* 82, 2811 (2003)
- [5] H.Y. Kim, H. Satoru, J.I. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki, *Materials Transactions* 45 (2004) 2443-2448
- [6] H.Y. Kim, T. Sasaki, K. Okutsu, J.I. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki, *Acta Materialia* 54 (2006) 423-433
- [7] E. Bertrand, P. Castany, T. Gloriant, *Acta Materialia* 61 (2013) 511-518
- [8] Y. Yang, P. Castany, M. Cornen, I. Thibon, F. Prima, T. Gloriant, *Journal of Alloys and Compounds* 591 (2014) 85-90
- [9] D. Raabe, *Materials Science and Technology* 11 (1995) 461-468
- [10] D. Tabor, *The Hardness of Metals*, Oxford University Press, London (1951)
- [11] K.L. Johnson, *Contact Mechanics*, Cambridge University Press (1987)
- [12] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *Journal of Materials Research* 7 (1992) 1564-1583
- [13] A.J. Muir Wood, T.W. Clyne, *Acta Materialia* 54 (2006) 5607-5615
- [14] Y.T. Cheng, W. Ni, Y. Zhang, D.S. Grummon, *IUTAM Symposium on Mechanical Behavior and Micro-Mechanics of Nanostructured Materials* (2007) 211-217

Chapitre 5 : Etude de l'effet mémoire de forme et structuration de surface par nanoindentation

1.	Introduction.....	147
2.	Protocole expérimental et caractérisations préliminaires.....	148
2.1.	Elaboration et mise en forme des échantillons.....	148
2.2.	Caractérisations microstructurales et mécaniques.....	148
2.3.	Effet mémoire de forme à l'échelle submicrométrique.....	151
2.3.1.	Protocole des différents essais	151
2.3.2.	Ratio de restauration activée thermiquement	152
2.3.3.	Structuration de surface.....	152
3.	Résultats et discussion	153
3.1.	Evaluation de l'effet mémoire de forme à l'échelle submicrométrique.....	153
3.1.1.	Résultats des indentations en pointe sphérique	154
3.1.2.	Résultats des essais en pointe Berkovich.....	155
3.2.	Influence des paramètres de l'étude	157
3.3.	Structuration de surface	158
4.	Conclusion	161
	Références bibliographiques.....	163

Chapitre 5 : Etude de l'effet mémoire de forme et structuration de surface par nanoindentation

1. Introduction

La restauration induite thermiquement (c'est-à-dire l'effet mémoire de forme) d'une déformation microscopique dans les alliages à mémoire de forme NiTi et Ti-24Nb-0,5Si, et le titane commercial pur (CP-Ti) a été examinée. La déformation de la surface a été effectuée par indentation de la phase martensitique pour les alliages NiTi et Ti-24Nb-0,5Si, et de la phase α pour le CP-Ti à température ambiante. Les deux pénétrateurs sphérique et Berkovich ont été utilisés pour déterminer la réponse mécanique des alliages sur une large gamme de charges et de profondeurs d'indentation. Cette restauration a été quantitativement caractérisée par un ratio de restauration activée thermiquement (δ). L'amplitude de l'effet mémoire de forme microscopique sera ensuite rationalisée en utilisant le concept de la déformation représentative (ϵ_r) et de la déformation maximale (h_{\max}) afin de pouvoir comparer les différents alliages.

Une variante intéressante de l'effet mémoire de forme induit par indentation peut être observée si un aplanissement post-indentation est effectué. Des études récentes [1-3] ont en effet montré que des protubérances de surface pouvaient être obtenues après polissage mécanique jusqu'à affleurement du fond de l'empreinte résiduelle puis recuit. Ce type d'étude ayant déjà été effectué pour le NiTi [1-3], nous nous sommes concentrés sur l'alliage Ti-24Nb-0,5Si afin de déterminer la faisabilité de la structuration de surface dans les alliages de titane métastables. Tout d'abord, des indents sphériques et Vickers sont réalisés à la surface de l'alliage mémoire de forme Ti-24Nb-0,5Si dans la phase martensitique. Puis, la surface indentée est polie afin de rétablir une surface plane. Des protubérances circulaires sont finalement produites lors d'un recuit permettant d'effectuer la transformation de phase martensite vers austénite. Ce phénomène peut être exploité pour une large gamme d'applications comme les dispositifs optiques, tribologiques et électromécaniques.

2. Protocole expérimental et caractérisations préliminaires

2.1. Elaboration et mise en forme des échantillons

L'alliage de titane Ti-24Nb-0,5Si (at.%) ($A_s = 90^\circ\text{C}$) a été élaboré dans un four à induction à semi-lévitation magnétique, il a ensuite subi un recuit d'homogénéisation à 950°C pendant 20h, suivi d'une trempe. Puis, il a été laminé à froid avec un taux de 90% avant de subir un recuit de recristallisation de 30min à 900°C suivi d'une trempe.

Pour l'alliage NiTi mémoire de forme, les échantillons ont été prélevés sur une plaque fournie par la société AMF ($e = 1\text{mm}$ et $A_s > 40^\circ\text{C}$).

2.2. Caractérisations microstructurales et mécaniques

La surface des échantillons de NiTi et de Ti-24Nb-0,5Si a été préparée par polissage mécanique jusqu'à obtention d'un « *poli miroir* », afin d'obtenir une rugosité de surface inférieure à 100nm. Un polissage chimique est ensuite effectué afin de révéler la microstructure (fig. 5.1) avec les solutions d'attaque suivantes :

- 5% HF, 10% HNO_3 , 85% H_2O pour le NiTi
- 5% HF, 5% HNO_3 , 90% H_2O pour le Ti-24Nb-0,5Si

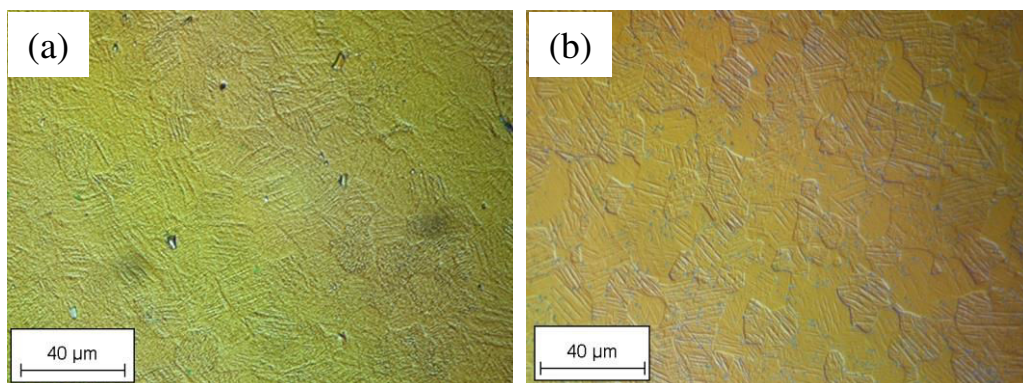


Figure 5.1 : Métallographie du NiTi (AMF) (a) et du Ti-24Nb-0,5Si (b).

Ces micrographies optiques donnent les premières informations sur la microstructure des alliages qui, présentent tous deux de fines aiguilles de martensite et également les délimitations des ex-grains bêta (une taille de grain de l'ordre de $20\mu\text{m}$ et $10\mu\text{m}$ respectivement pour le NiTi AMF et le Ti-24Nb-0.5Si).

Une analyse DRX a également été réalisée afin de vérifier la structure cristallographique, ainsi qu'une analyse EDS pour contrôler l'homogénéité chimique de nos échantillons.

La caractérisation DRX a permis de constater que l'alliage Ti-24Nb-0,5Si présentait une microstructure martensitique à température ambiante (fig. 5.2). Les paramètres de maille de cette phase ont été calculés et présentés dans le tableau (tableau 5.1).

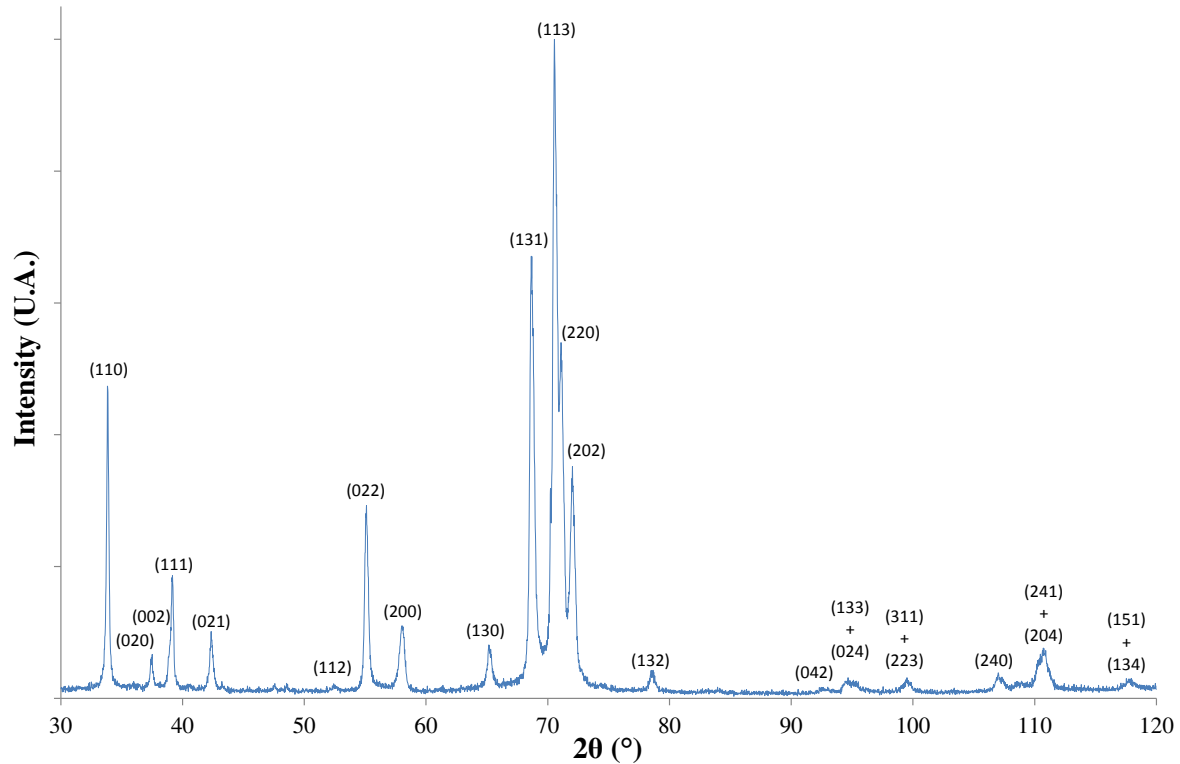
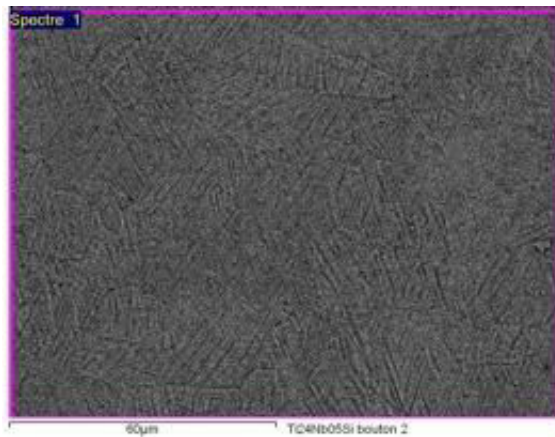


Figure 5.2 : Diffractogramme de l'alliage Ti-24Nb-0,5Si à l'état recristallisé.

	a (nm)	b (nm)	c (nm)
Ti-24Nb-0,5Si	0,3181	0,4789	0,4630
NiTi	0,2891	0,4643	0,4058

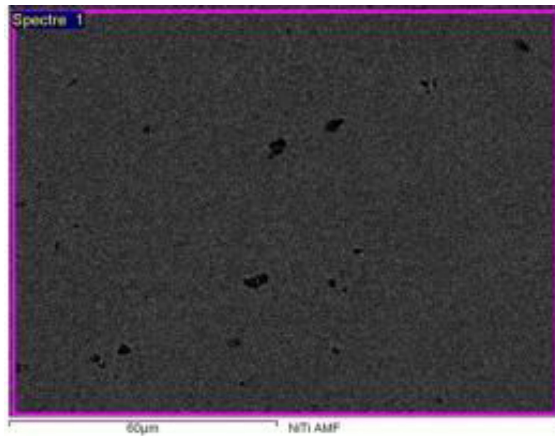
Tableau 5.1 : Paramètres de maille des alliages Ti-24Nb-0,5Si et NiTi [4].

Les résultats de l'analyse EDS par zones et par pointés montrent une distribution homogène des éléments chimiques pour les alliages Ti-24Nb-0,5Si et le NiTi (fig. 5.3 et 5.4).



Elément	% Masse	% Atomique
Ti	61 ± 0,3	74,8 ± 0,4
Nb	38,7 ± 0,3	24,5 ± 0,3

Figure 5.3 : Analyse EDS de l'alliage Ti-24Nb-0,5Si après recuit de recristallisation.



Elément	% Masse	% Atomique
Ti	45,1 ± 0,3	50,2 ± 0,3
Ni	54,9 ± 0,3	49,8 ± 0,3

Figure 5.4 : Analyse EDS de l'alliage NiTi mémoire de forme.

Afin de caractériser les propriétés de l'alliage Ti-24Nb-0,5Si, des essais de traction cycliques ont été effectués après le recuit de recristallisation (fig. 5.5). Lors de cet essai charge-décharge, la déformation est incrémentée par pas de 1% jusqu'à 5%, l'essai est ensuite poursuivi jusqu'à la rupture. Cet alliage martensitique présente un plateau sur la courbe de traction qui est ici dû à la réorientation des variantes de martensite déjà présentes dans la microstructure. Comme attendu pour ce type d'alliage, une déformation recouvrable réduite par rapport à ce que l'on a pu observer sur les courbes de tractions cycliques des alliages superélastiques est alors observée (Chapitre 3 et 4). Néanmoins, une part non négligeable de la déformation n'est pas recouverte à la décharge et, comme pour les alliages superélastiques, les courbes de charge et de décharge ne se recouvrent pas. La présence de cette hystérésis et de cette déformation réversible est due à l'effet caoutchoutique qui consiste en une réversibilité partielle de la réorientation des variantes de martensite sous l'effet de la contrainte. Ces caractéristiques sont typiques des alliages à mémoire de forme [5, 6].

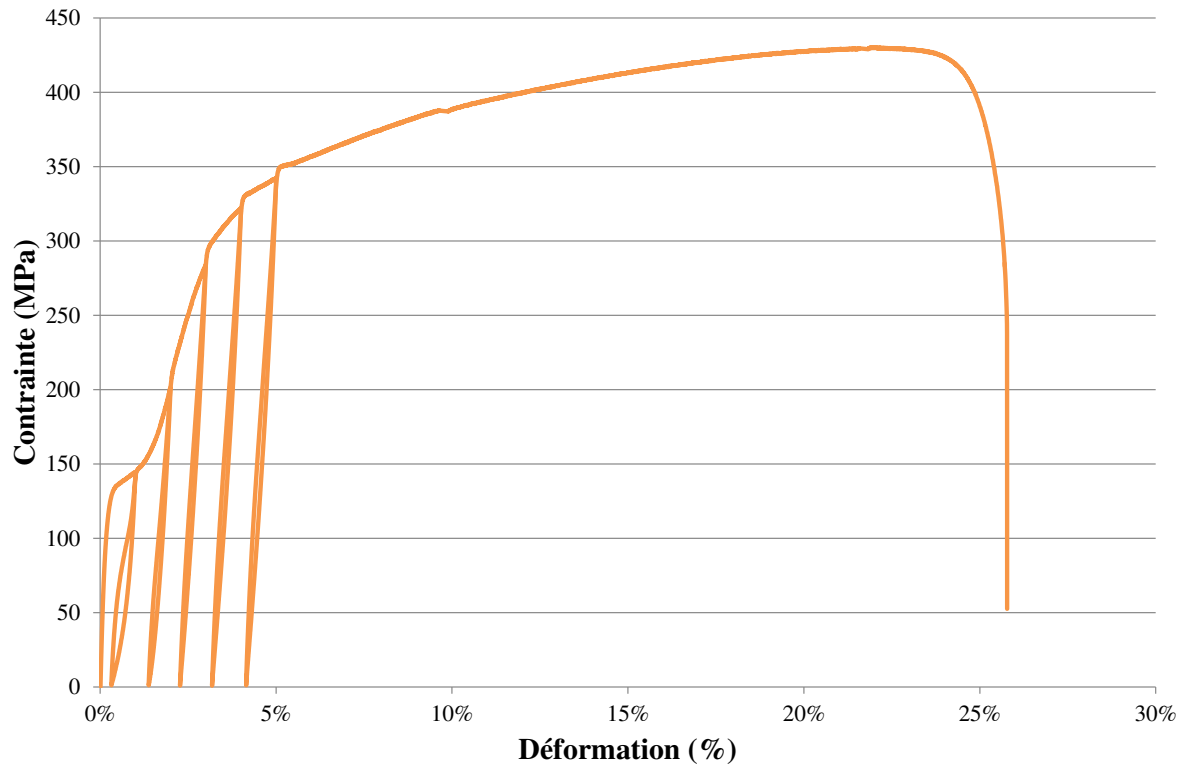


Figure 5.5 : Essai de traction cyclique réalisé sur l'alliage Ti-24Nb-0,5Si après recuit de recristallisation.

2.3. Effet mémoire de forme à l'échelle submicrométrique

2.3.1. Protocole des différents essais

Pour caractériser l'effet mémoire de forme à partir d'essais d'indentation, des matrices d'indents en pointe sphérique et en pointe Berkovich ont été réalisées avec des charges comprises entre 10mN et 500mN dans les alliages Ti-24Nb-0,5Si et NiTi. Cinq indents sont réalisés pour chaque charge appliquée. Des profils 3D des indents ont été effectués à partir de mesures AFM en mode tapping. Après la caractérisation topographique des indents, les échantillons ont été recuits à l'air à 200°C pendant 30 min et refroidis à température ambiante avec une rampe de 5°C/min, pour parvenir à une transformation complète de la martensite en austénite. Les profils de ces mêmes indents ont alors à nouveau été mesurés par la même méthode après ce recuit. Ce même protocole sera aussi appliqué pour comparaison sur le CP-Ti, alliage au comportement conventionnel.

Pour la structuration de surface, différentes indentations dans l'alliage Ti-24Nb-0,5Si martensitique sont réalisées :

- des indents en pointe sphérique avec une charge de 500mN, cela est effectué grâce à l'Openplatforme CSM

- des indents en pointe Vickers avec une charge comprise entre 1N et 5N, ces derniers sont réalisés avec le microduromètre Mitutuyo.

Une caractérisation topographique de chaque indents a été effectuée aux différentes étapes de la structuration de surface (indentation, polissage, et recuit).

2.3.2. Ratio de restauration activée thermiquement

La figure 5.6 présente le profil d'un indent initial sphérique (fig. 5.6a) ainsi que le profil modifié après chauffage au-delà de A_f dans l'alliage NiTi (fig. 5.6b). Ces données montrent que la restauration presque parfaite d'une empreinte résiduelle avec un indenteur sphérique est possible dans cet alliage à mémoire de forme. D'autres expériences ont cependant montré [7], qu'avec des indents sphériques plus profonds la restauration ne serait pas complète, comme nous le verrons plus loin. L'amplitude de restauration de l'indent peut être quantifiée par un rapport de restauration induit thermiquement, défini par la relation suivante:

$$\delta = (h_f - h'_h)/h_f [7]$$

Ici, h_f est la profondeur de pénétration résiduelle mesurée après le déchargement et h'_h est la hauteur d'indentation finale après traitement thermique. Les profondeurs h_f et h'_h ont été mesurées à température ambiante à partir de mesure AFM.

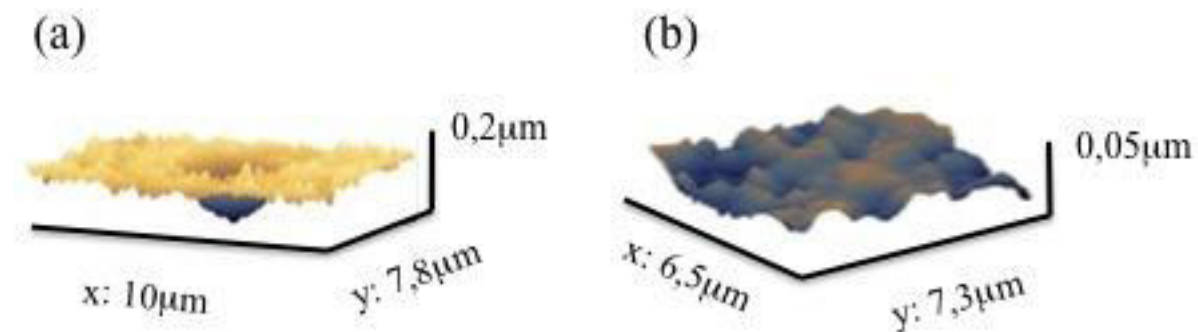


Figure 5.6: Empreinte sphérique avant et après chauffage dans l'alliage NiTi AMF.

2.3.3. Structuration de surface

Des études récentes [2, 3] ont montré que la restauration sous chauffage de matériaux mémoire de forme pouvait être utilisée pour produire des changements dans la topographie de surface. La récupération de la profondeur de l'indent peut être ainsi convertie en protubérance de surface. Après la préparation de surface, les mécanismes exploités pour créer cet effet sont présentés dans la figure 5.7. Ils impliquent l'indentation sphérique ou Vickers, suivie par un

aplanissement globale de la surface (accompli par polissage mécanique), et se termine par un recuit à température modérée : 200°C pendant 30min avec une rampe de 5°C/min pour l'alliage Ti-24Nb-0,5Si.

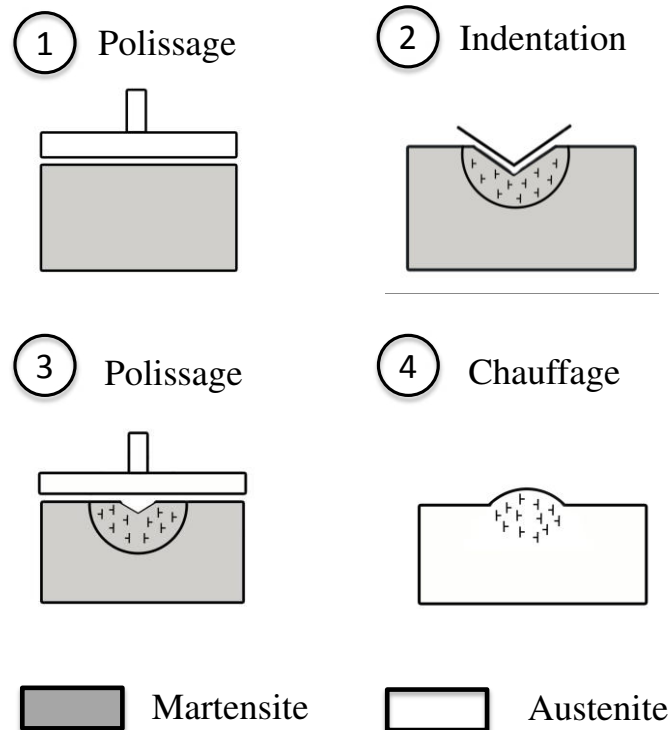


Figure 5.7 : Protocole expérimental d'élaboration des protubérances.

3. Résultats et discussion

3.1. Evaluation de l'effet mémoire de forme à l'échelle submicrométrique

Le degré de restauration d'un indent après traitement thermique modéré a été déterminé quantitativement à partir des profils de surface en utilisant le ratio de restauration δ , pour les deux types d'indenteur sphérique et Berkovich, et tracé respectivement en fonction de la déformation représentative (ϵ_r) et de la profondeur d'indentation maximale (h_{\max}). Comme expliqué dans le chapitre précédent, l'évolution du ratio δ est présentée en utilisant la notion de la déformation représentative pour la pointe sphérique, car sous ce type d'indenteur la déformation est proportionnelle au rapport du rayon de contact (a) et du rayon de l'indenteur (R).

3.1.1. Résultats des indentations en pointe sphérique

Pour le titane pur commercial, le ratio de restauration n'évolue pas avec l'augmentation de la déformation représentative, il est égal en moyenne à 6% pour des profondeurs d'indentation comprise entre 0,8 μ m et 3 μ m (fig. 5.8).

Pour l'alliage NiTi, le ratio de restauration est constant et proche de 1 pour une déformation représentative inférieure à 0,07, ce qui signifie que toute la déformation est réversible et que la réorientation de la martensite est le mécanisme de déformation dominant. Au-delà de cette déformation représentative, le ratio de restauration diminue avec l'augmentation de la profondeur d'indentation. Cette contrainte critique ($\epsilon_r = 0,07$) indique alors l'initiation de la déformation plastique et la déformation critique maximale permettant une restauration complète.

Pour l'alliage Ti-24Nb-0,5Si, le ratio de restauration se situe entre celui du CP-Ti et celui du NiTi. Ce résultat est cohérent, le CP-Ti et le NiTi présentant respectivement aucun effet et un important effet mémoire de forme. Néanmoins, comme le NiTi, et contrairement au CP-Ti, le ratio de restauration évolue avec la déformation représentative. Cette évolution étant continue, elle ne permet par contre pas de déterminer une valeur de contrainte critique comme pour le NiTi. Cela semble indiquer que la déformation plastique débute à des déformations plus faibles que pour le NiTi.

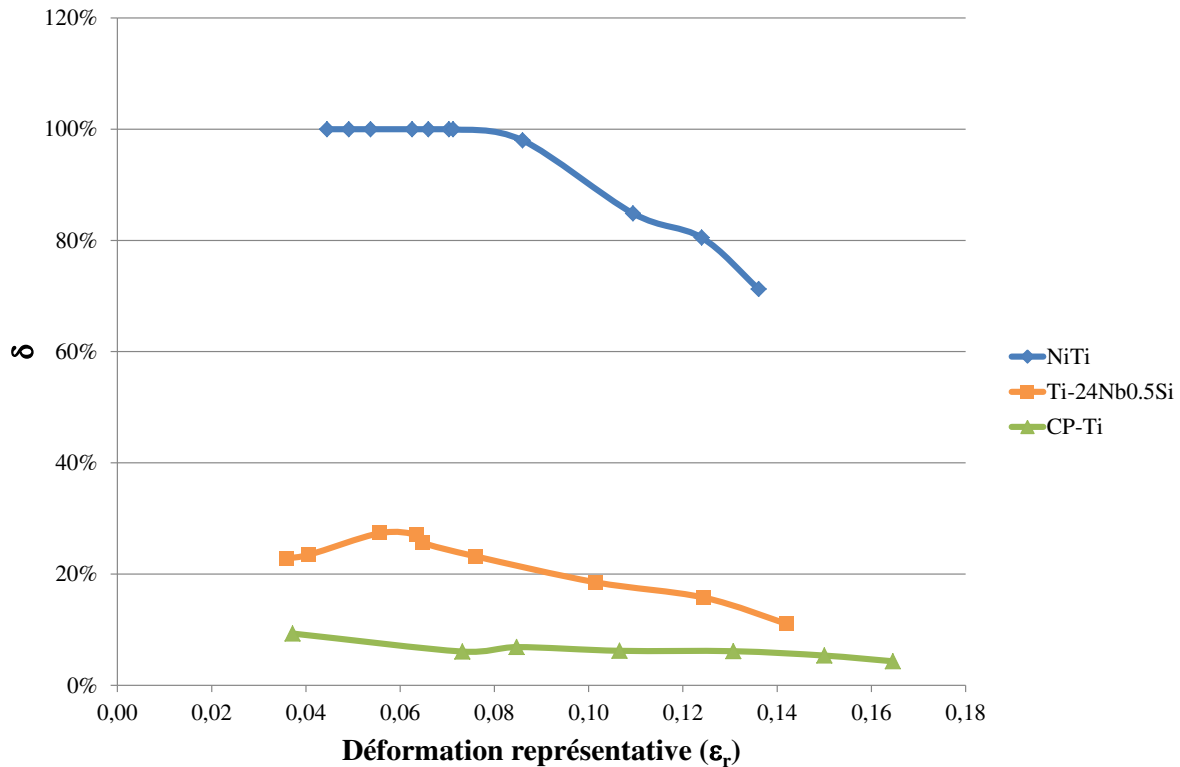


Figure 5.8 : Restauration après chauffage sur les alliages NiTi (AMF), Ti-24Nb-0,5Si, et CP-Ti en fonction de la déformation représentative avec la pointe sphérique.

3.1.2. Résultats des essais en pointe Berkovich

La restauration a également été observée pour des indents Berkovich effectués dans les mêmes alliages. Le ratio de restauration activé thermiquement (δ) est alors tracé en fonction du déplacement maximum (h_{\max}) de l'indenteur dans la figure 5.10. Le taux de restauration des indents Berkovich dans le NiTi est d'environ 40% et il varie assez peu en fonction de la hauteur de pénétration de 0,2 μm à 1,7 μm . Ces valeurs sont assez proches de la littérature, les auteurs Ni et al. [7] ayant trouvé δ indépendant de h_{\max} entre 0,5 μm et 6 μm et égal en moyenne à 34%. Les deux autres alliages, le CP-Ti et le Ti-24Nb-0,5Si, présentent la même tendance avec respectivement un taux de restauration de 5% et 16% pour des hauteurs de pénétration comprise entre 0,2 μm à 2,3 μm .

La restauration après indentation en pointe Berkovich décrit la même hiérarchisation que la restauration obtenue avec une pointe sphérique : le NiTi présente la restauration la plus importante, puis vient l'alliage Ti-24Nb-0,5Si qui présente une restauration intermédiaire et enfin on trouve le titane pur commercial (CP-Ti) avec la restauration la plus faible.

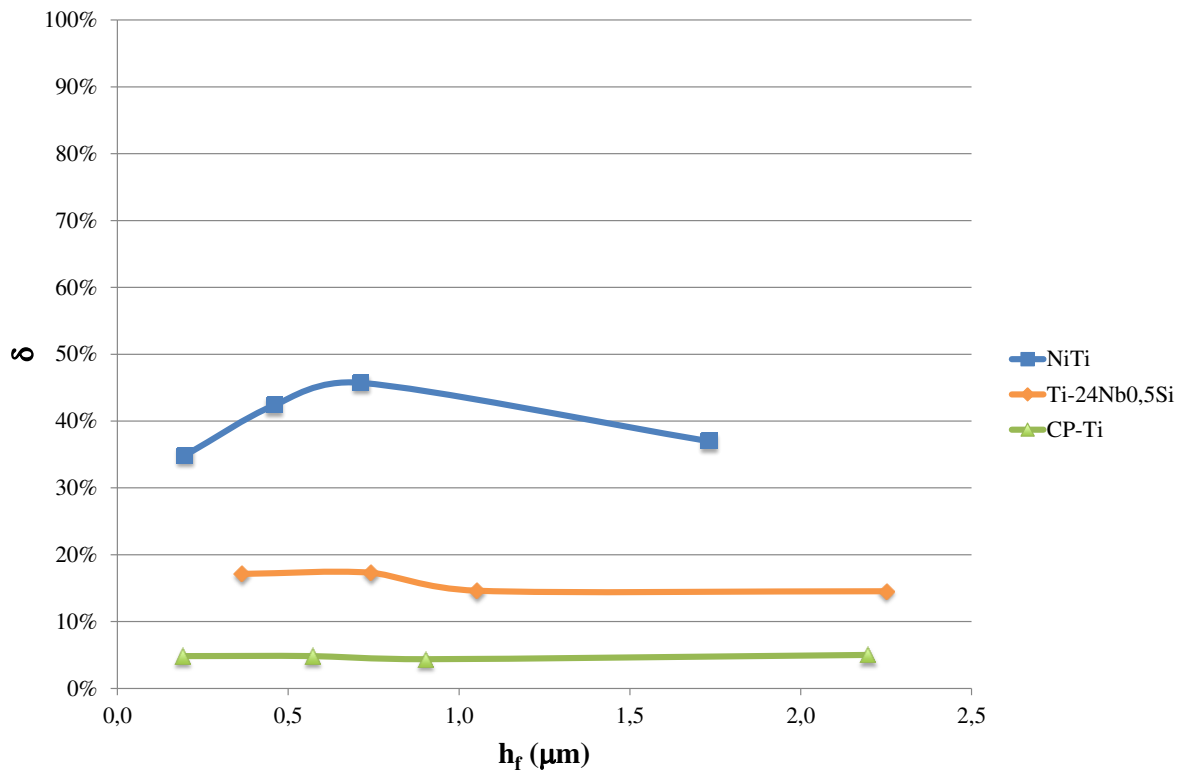


Figure 5.10 : Restauration après chauffage sur les alliages CP-Ti, NiTi (AMF) et Ti-24Nb-0,5Si en fonction de la profondeur d'indentation avec la pointe Berkovich.

Une analyse par DRX a été effectuée sur l'alliage Ti-24Nb-0,5Si après le recuit à 200°C pendant 30min afin de vérifier sa microstructure. On a vu précédemment que cet alliage présentait une microstructure martensitique α'' à l'état trempé (fig. 5.2). L'étude du diffractogramme (fig. 5.11) montre cette fois que l'alliage Ti-24Nb-0,5Si présente une microstructure uniquement composée de phase β lorsque le traitement thermique basse température est effectué à partir de cet état martensitique de trempe. Une précédente étude menée par Ramarolahy et al. [8] sur ce même alliage montre également ce même résultat. Les auteurs expliquent que la transformation inverse ne se produit pas lors du refroidissement après le traitement thermique basse température à cause de la formation d'une faible quantité de phase ω_{iso} . L'analyse en diffraction des rayons X ne permet pas de mettre explicitement en évidence la présence de cette phase ω_{iso} à cause de sa trop faible fraction volumique [8] On peut néanmoins noter la présence de petits pics de diffraction n'appartenant pas à la phase β et qui sont sans doute dus à l'existence très minoritaire de cette phase (fig. 5.11).

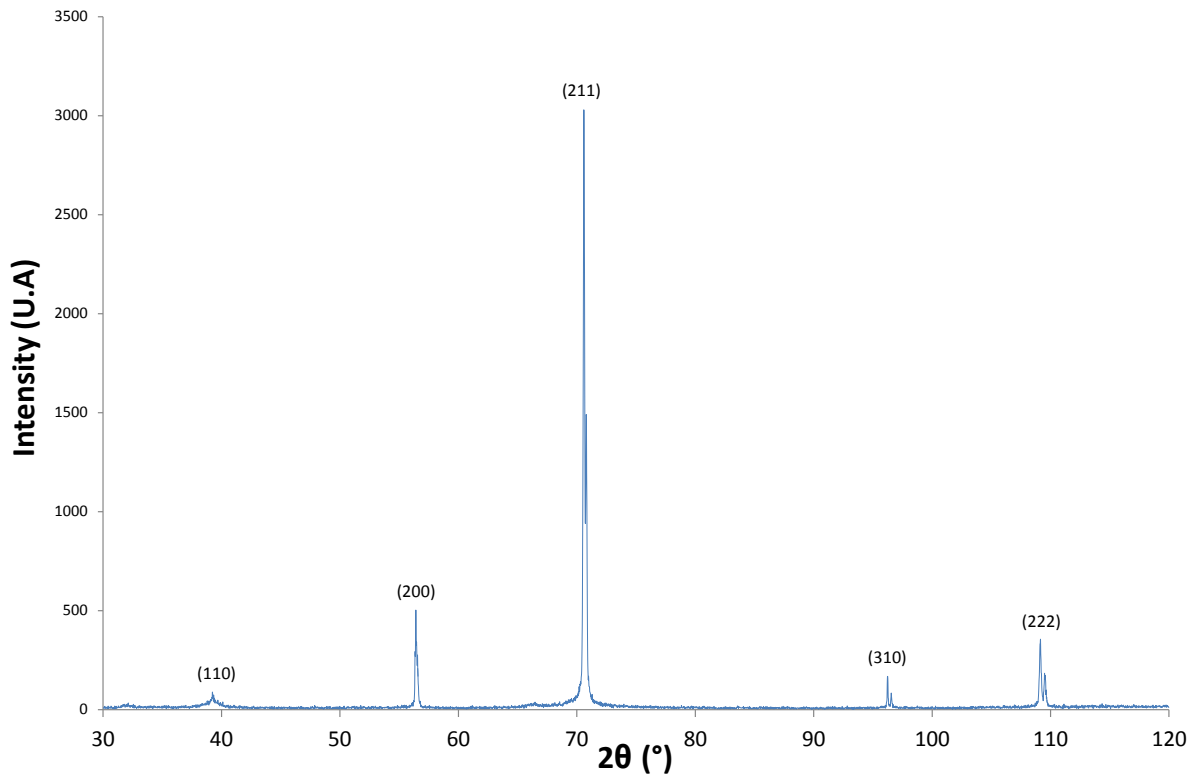


Figure 5.11 : Diffractogramme de l'alliage Ti-24Nb-0,5Si après traitement thermique à 200°C pendant 30min.

3.2. Influence des paramètres de l'étude

L'évolution du degré de restauration d'un indenteur sphérique et Berkovich est différente : elle apparaît respectivement être dépendante et indépendante de la hauteur d'indentation.

Il est bien connu que la forme de l'indenteur a un fort effet sur l'amplitude et sur la distribution des contraintes [9-11]. La contrainte au sommet d'une pointe saillante s'élève à une valeur théorique infinie sauf si la déformation plastique se produit. Par conséquent, le volume de matière directement sous ce type de pénétrateur peut subir une déformation importante entraînant dans les matériaux mémoire de forme une déformation plastique plutôt qu'une réorientation de la martensite. Ce volume hautement déformé ne serait pas seulement responsable de l'absence de restauration, mais pourrait également inhiber la restauration de la forme dans le volume sous-jacent.

A l'inverse, la contrainte maximale sous l'indenteur sphérique reste finie. La déformation, causée par la distribution de la contrainte sous ce type d'indenteur peu alors être accommodée par les mécanismes de réorientation dans la phase martensitique, menant à une restauration de la forme après chauffage [12].

Il est apparu donc que la restauration dépend des zones de déformation se situant en dessous de la base de l'indent. Dans la figure 5.12, trois zones de déformation sont indiquées schématiquement. La plus éloignée de l'indent est la zone 3, une zone de déformation élastique. La zone 2 est une région dans laquelle la contrainte est assez faible pour permettre la réorientation de la martensite qui est thermiquement réversible grâce à l'effet de mémoire de forme. La limite supérieure de cette zone correspond à la limite approximative de l'effet mémoire de forme, c'est à dire, ce qui coïncide à peu près avec la fin du palier dans la courbe contrainte-déformation de la martensite en traction et qui marque le début de la déformation plastique.

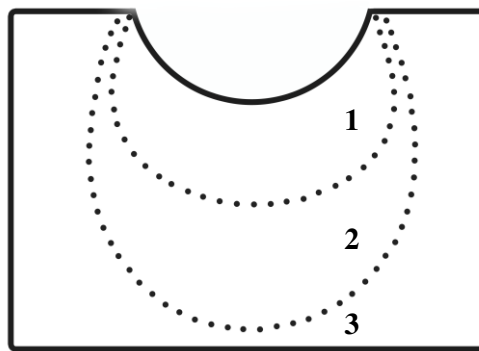


Figure 5.12 : Schéma des trois zones de déformation sous l'indent (1 : zone de déformation plastique, 2 : zone de réorientation de la martensite, 3 : zone de déformation élastique) [2].

3.3. Structuration de surface

La hauteur de la protubérance est environ la même que la profondeur de l'indent réversible (volume 2 sur la fig. 5.12). La profondeur du polissage effectué va donc réduire la hauteur de la protubérance, qui disparaîtra complètement quand la hauteur de polissage atteint environ la longueur du rayon de contact a [1]. Le volume de matière causant la protubérance est plus important que le volume retiré durant le polissage. Cela indique que le comportement réversible provient bien d'une région située sous l'indent. Le volume de déformation responsable peut être décrit comme un hémisphère avec un rayon de l'ordre de celui du rayon de contact (fig. 5.13).

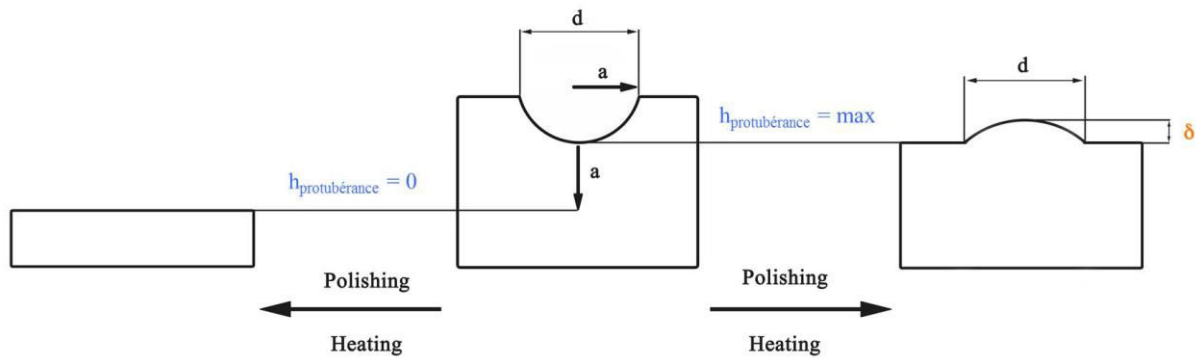


Figure 5.13 : Représentation schématisée de la profondeur de polissage entraînant l'absence ($h_{\text{protubérance}} = 0$, à gauche) et la hauteur maximale de la protubérance ($h_{\text{protubérance}} = \text{max}$, à droite).

Les mesures précédentes montrent que le maximum de restauration est obtenu avec la pointe sphérique pour de faibles profondeurs de pénétration. Néanmoins, les auteurs Nolan et al. [13] ont montré que malgré la quantité décroissante de restauration relative avec l'augmentation de la profondeur d'indentation, la protubérance continue de grandir avec l'augmentation de la profondeur d'indentation. Plus la profondeur d'indentation est importante et plus le volume de matière déformée par réorientation de la martensite est important. L'étude de la structuration de surface a donc été effectuée principalement à partir d'indentations sphériques avec la charge maximum que fournit la plateforme de nanoindentation, c'est-à-dire 500mN. Quelques essais ont aussi été réalisés en microindentation en pointe Vickers avec une charge comprise entre 1N et 5N.

La figure 5.14 présente les caractérisations topographiques des empreintes résiduelles après indentation (h_{r1}) et après polissage (h_{r2}), ainsi que la hauteur des protubérances apparues après le recuit à 200°C pendant 30 min sur l'alliage Ti-24Nb-0,5Si. Les résultats montrent qu'il est possible de former des protubérances avec les deux géométries d'indenteur et pour différentes charges. La difficulté réside dans le polissage jusqu'à affleurer le fond de l'indent afin d'obtenir un dôme parfait avec la hauteur maximum pouvant être obtenue pour une profondeur d'indentation donnée. Les paramètres essentiels pour l'élaboration d'une protubérance sont donc la forme de l'indenteur, la hauteur de pénétration et la hauteur de polissage. La plus haute protubérance est obtenue pour l'essai de microindentation en pointe Vickers avec une charge de 2N. Les profils des différentes étapes de l'élaboration ainsi que l'image 3D de cette protubérance sont présentés dans la figure 5.15.

Vickers (μm)	1N	2N	3N	5N
Après indentation (h_{r1})	- 3	- 5,3	- 6,18	4
Après polissage (h_{r2})	- 0,56	- 1,02	- 0,81	X
Après recuit	+ 0,43	+ 0,89	+ 0,72	+ 0,84

Sphérique (μm)	0,5N
Après indentation (h_{r1})	- 4,8
Après polissage (h_{r2})	X
Après recuit	+ 0,24

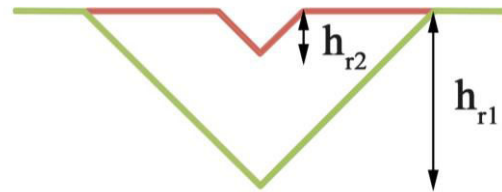


Figure 5.14 : Mesures AFM des différentes étapes d'élaboration d'une protubérance pour les pointes Berkovich et sphérique pour différentes charges.

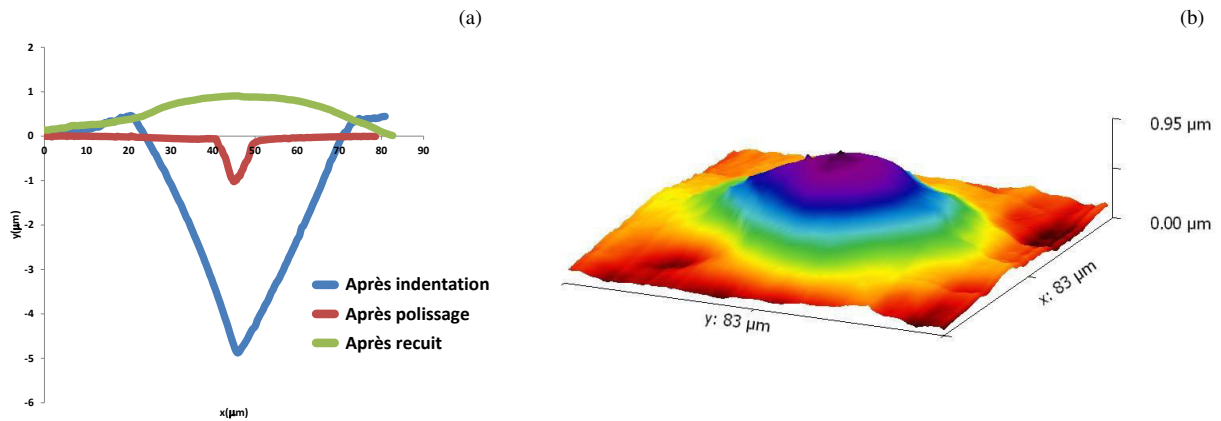


Figure 5.15 : Profils aux différentes étapes d'élaboration (a) et image 3D obtenue par AFM (b) de la protubérance obtenue pour une microindentation Vickers pour une charge de 2N.

Les résultats positifs sur l'élaboration de protubérances à la surface de l'alliage Ti-24Nb-0,5Si ont permis de lancer un premier essai de structuration de surface. Un exemple d'application qu'offre la structuration de surface est visible sur la figure 5.16. Le mot « INSA » a été écrit en surface de l'alliage Ti-24Nb-0,5Si avec une pointe sphérique et une charge de 500mN, avant d'être poli et recuit à 200°C pendant 30min afin de faire apparaître les protubérances. On obtient alors le mot « INSA » en relief avec une hauteur moyenne de 0,2 μm .

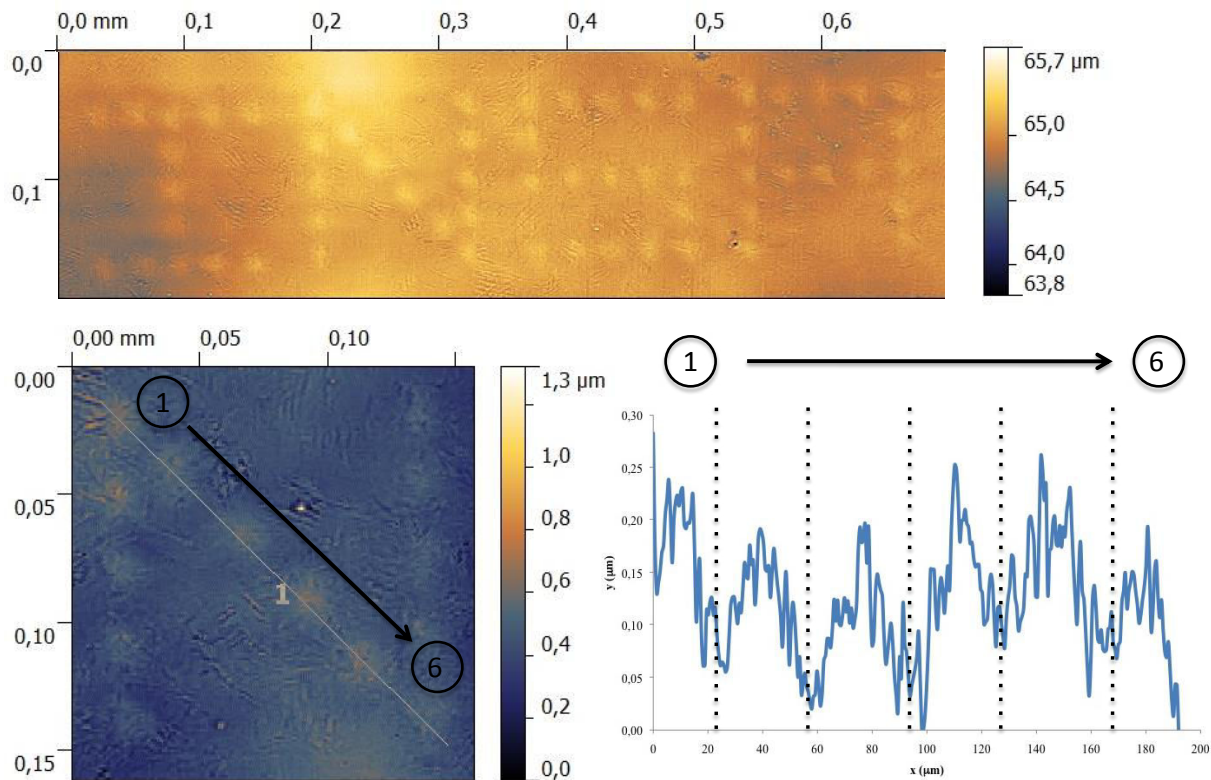


Figure 5.16 : Images obtenues par microscopie optique confocale et profil des protubérances sur le mot INSA.

4. Conclusion

En résumé, la déformation microscopique et la restauration des alliages de NiTi et Ti-24Nb-0,5Si mémoire de forme, et le titane commercial pur (CP-Ti) ont été étudiées. La déformation a été induite par indentation utilisant des pénétrateurs diamant sphérique et Vickers. La restauration des indents, causée par recuit thermique a été mesurée quantitativement en utilisant un microscope à force atomique (AFM).

Les ratios de restauration activés thermiquement sont trouvés indépendants de la profondeur de pénétration avec une pointe Berkovich, tandis qu'ils sont fonction de la déformation représentative avec une pointe sphérique. La restauration par chauffage modéré des micro-indents sphériques a été trouvée plus importante, voire complète pour l'alliage NiTi lorsque la profondeur d'indentation est inférieure à une certaine valeur. Les indents Berkovich présentent quant à eux une restauration partielle, car la plasticité est inévitablement introduite lors d'indentation avec une pointe saillante.

Cette étude démontre que l'effet mémoire de forme existe sous des conditions de chargement complexes et que la technique de nanoindentation est utile pour la caractérisation quantitative de cet effet à l'échelle nanométrique.

Les résultats obtenus pour les ratios de restaurations sur l'alliage Ti-24Nb-0,5Si ont permis de mettre en place un essai de structuration de surface, qui a été effectué à travers l'écriture en relief du nom de l'école dans laquelle cette thèse a été effectuée, l'INSA. Ceci a montré pour la première fois que la structuration de surface d'un alliage de titane métastable était réalisable.

Références Bibliographiques

- [1] Y. Zhang, Y.T. Cheng, D.S. Grummon, *Journal Materials Research* 22 (2007) 2851-2855
- [2] X. Fei, C.J. O'Connell, D. S. Grummon, Y.T. Cheng, *Journal of Materials Science* 46 (2011) 7401-7409
- [3] Y. Zhang, Y.T. Cheng, D.S. Grummon, *Applied Physics Letters* 89, 041912 (2006)
- [4] Z.Y. Zeng, C.E. Hu, L.C. Cai, X.R. Chen, F.Q. Jing, *Solid State Communications* 149 (2009) 2164-2168
- [5] A. Ramarolahy, Etude de la transformation martensitique et des propriétés superélastiques d'alliages de titane du système Ti Nb X (X=O,N,Si), Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Rennes (2012)
- [6] E. Bertrand, Elaboration et caractérisation d'alliages biocompatibles Ti-Ta-Nb présentant des propriétés superélastiques et à mémoire de forme, Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Rennes (2011)
- [7] W. Ni, Y.T. Cheng, D.S. Grummon, *Surface and Coatings Technology* 177-178 (2004) 512-517
- [8] A. Ramalohary, P. Castany, P. Laheurte, F. Prima, T. Gloriant, *Scripta Materialia* (2014) In press
- [9] K.L. Johnson, *Contact Mechanics*, Cambridge University Press (1987)
- [10] Fischer-Cripps, *AC Nanoindentation*, Springer New York (2004)
- [11] Y.T. Cheng, C.M. Cheng, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 44 (2004) 91-149
- [12] W. Ni, Y. T. Cheng, D. S. Grummon, *Applied Physics Letters* 80, 3310 (2002)
- [13] J.M. Nolan, D.J. Hartl, D.C. Lagoudas, D.S. Grummon, *Proc. SPIE* 7644 (2010) 1-10

Conclusion générale et perspectives

Dans ce manuscrit, nous avons choisi dans un premier temps d'inscrire les travaux dans un cadre général, afin de donner aux lecteurs les éléments nécessaires à la compréhension des sujets abordés. C'est pourquoi le premier chapitre se concentre sur l'analyse bibliographique et reprend les principes généraux ayant trait au titane et à ses alliages, puis se focalise sur les différentes phases et microstructures existantes (celles notamment que nous rencontrerons par la suite dans nos alliages), ainsi que sur les mécanismes liés à la transformation martensitique et les comportements thermomécaniques résultants (effet superélastique et mémoire de forme). Le constat que l'on peut faire est qu'il y a déjà une bonne connaissance de ces aspects, même si il reste encore beaucoup de chose à appréhender. Il apparait notamment que les expérimentations sur les liens microstructures/propriétés à l'échelle sub-micrométrique sont relativement peu nombreuses pour les alliages polycristallins et quasiment inexistantes en ce qui concerne les alliages à base de titane de type β -métastable. L'objectif de ces travaux de thèse est donc de contribuer à étoffer ces résultats au travers de différentes études : une première présentant une grande statistique de mesure permettant de relier microstructure et propriétés mécaniques, une seconde se concentrant sur l'évaluation de la superélasticité à l'échelle du grain et enfin une dernière mettant à profit l'effet mémoire de forme pour la structuration de surface. Lors de ces travaux un intérêt particulier a été accordé à la définition d'un protocole de mise en forme des résultats (Chap. 3). De plus, nous avons implémenté une nouvelle approche de dépouillement des courbes de nanoindentation pour les propriétés particulières que sont la superélasticité et l'effet mémoire de forme que l'on observe sur les alliages de titane β -métastable qui ont été élaborés au laboratoire par la technique de fusion en semi-lévitation en creuset froid (Ti-27Nb, Ti-30Nb et Ti-24Nb-0.5Si) (Chap. 4 et 5).

Au cours de cette étude, nous avons donc dans un premier temps mis en place un protocole afin de pouvoir établir une corrélation entre l'orientation cristallographique d'un grain et deux de ses propriétés mécaniques : sa dureté et son module d'élasticité (Chapitre 3). Cette étude a été réalisée en combinant les techniques de nanoindentation (en pointe sphérique et en pointe Berkovich) et d'EBSD, techniques à même de sonder des petits volumes.

Pour mieux appréhender la relation microstructure/propriétés mécaniques, les résultats sont présentés de manière très visuelle sous forme de figures inverses de pôles en dureté ou en module (HIPF et EIPF), permettant ainsi d'accéder simultanément à la propriété mécanique et à l'orientation cristallographique. Pour le titane commercialement pur CP-Ti, de structure hexagonale, ces figures ont permis d'observer une relation flagrante entre l'orientation cristallographique des grains et leur dureté. En revanche aucune dépendance particulière n'a été mise en lumière pour le module d'élasticité. Pour les deux alliages de type β -métastable de cette étude, le Ti-27Nb et le Ti-30Nb, aucune corrélation entre l'orientation cristallographique et les propriétés mécaniques n'a été observée dans les figures inverses de pôles. Ces résultats sont cohérents avec la structure des différents alliages étudiés.

Après s'être focalisés sur la caractérisation de propriétés conventionnelles à l'échelle sub-micrométrique, nous avons cherché dans un second temps à observer et à quantifier d'autres propriétés moins conventionnelles que peuvent présenter les alliages de titane : la superélasticité (Chapitre 4) et l'effet mémoire de forme (Chapitre 5).

La toute première étape du travail sur la superélasticité a consisté en l'identification des paramètres du comportement superélastique sur les courbes de nanoindentation. En effet il est nécessaire d'établir un critère ou une méthode permettant de quantifier cet effet lors d'un essai. Le développement d'une nouvelle approche a permis de séparer la contribution élastique de la contribution superélastique sur les courbes charge-décharge. Cette propriété superélastique a été quantitativement caractérisée par l'évaluation des ratios de restauration déterminés à partir de deux paramètres : les profondeurs d'indentation et le travail (aire sous la courbe charge-décharge). Grâce à cette méthode, il a été possible d'apprécier la superélasticité de différents alliages de titane et de les hiérarchiser en fonction de l'amplitude de l'effet observé : du comportement très superélastique du NiTi au comportement conventionnel du CP-Ti, en passant par le comportement modérément superélastique des alliages de titane β . Comme dans l'étude du chapitre 3, les deux types d'indenteur, Berkovich et sphérique, ont été utilisés pour les essais d'indentation. Nous avons observé que lorsque les essais sont menés avec une pointe Berkovich, les ratios de restauration sont indépendants de la hauteur de pénétration. De plus il apparaît difficile de différencier un matériau conventionnel d'un matériau faiblement superélastique avec ce type d'indenteur. A l'inverse lorsqu'une pointe sphérique est employée, les ratios de restauration sont fonction de la déformation représentative et montrent une différence significative de comportement entre les différents types d'alliages de titane. La nanoindentation, en particulier avec une pointe

sphérique, est donc un outil qui peut être utilisé pour quantifier la superélasticité locale à l'échelle du grain.

Pour l'étude de la structuration de surface via l'effet mémoire de forme que l'on observe sur l'alliage Ti-24Nb-0.5Si du fait de sa microstructure martensitique α'' de trempe (Chapitre 5), nous avons combiné la nanoindentation et l'AFM : la nanoindentation a permis de déformer le matériau et l'AFM a été utilisée pour mesurer les profondeurs résiduelles des empreintes avant et après traitement thermique à 200°C pendant 30 min. Ces deux techniques associées ont permis à la fois d'observer la propriété mémoire de forme et de la quantifier par le calcul du ratio de restauration activée thermiquement. Ce dernier a été trouvé indépendant de la profondeur d'indentation avec une pointe Berkovich, tandis qu'il est fonction de la déformation représentative avec une pointe sphérique. Dans le cas des essais réalisés avec la pointe sphérique, une restauration complète peut être envisagée pour une profondeur d'indentation inférieure à une valeur critique. Cette étude démontre donc que l'effet mémoire de forme peut être mis en évidence par la technique de nanoindentation, qui permet de plus la caractérisation quantitative de cet effet à l'échelle micrométrique. Ces résultats encourageants ont ainsi permis de mettre en place les premiers essais de structuration de surface à travers l'écriture en relief de l'acronyme INSA sur l'alliage Ti-24Nb-0,5Si. Cette structuration de surface peut avoir un intérêt biologique, elle permettrait un contrôle de la rugosité de surface et donc une amélioration de la prolifération des cellules à la surface du matériau.

Le travail réalisé et les résultats obtenus au cours de cette thèse sur les alliages de titane montrent que, d'une part, différentes propriétés mécaniques (conventionnelles et non conventionnelles) peuvent être caractérisées grâce à la nanoindentation couplée à d'autres techniques. D'autre part le travail réalisé sur les alliages de type β est novateur car peu de littérature n'est disponible sur le sujet. Les protocoles d'exploitation des résultats sont également originaux.

Néanmoins, cette étude a inévitablement suscité de nouvelles interrogations sur la caractérisation des propriétés d'alliages métalliques polycristallins à partir d'essai de nanoindentation, ce qui ouvre un certain nombre de perspectives pour des travaux futurs :

- Une prochaine étude pourrait être consacrée à l'amélioration de l'estimation des ratios de restauration en prenant en compte les phénomènes de pile-up et de sink-in qui peuvent intervenir lors de l'essai d'indentation ;

- Notre protocole s'étant avéré valide sur les différents alliages base titane, il serait envisageable de réaliser des essais sur d'autres alliages possédant les propriétés de superélasticité ou mémoire de forme (alliages base Cu ou base Fe) ;
- Pour aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de déformation, on peut imaginer avoir recours à la microscopie électronique en transmission, pour accéder aux phénomènes se produisant sous la pointe lors de la charge/décharge en nanoindentation.
- Identification des systèmes de glissement activés dans un grain par mesure de l'orientation des bandes de glissement apparentes autour de l'empreinte résiduelle.

AVIS DU JURY SUR LA REPRODUCTION DE LA THESE SOUTENUE

Titre de la thèse:

Evaluation par nanoindentation des propriétés mécaniques locales d'alliages de titane superélastiques et à mémoire de forme

Nom Prénom de l'auteur : FIZANNE CECILE

Membres du jury :

- Monsieur LE BOURHIS Eric
- Monsieur KÉRYVIN Vincent
- Monsieur GLORANT Thierry
- Madame CORNEN Maryline
- Monsieur MAUVOISIN Gérard
- Monsieur TANCRET Franck

Président du jury : F. Tancret

Date de la soutenance : 07 Novembre 2014

Reproduction de la these soutenue

Thèse pouvant être reproduite en l'état

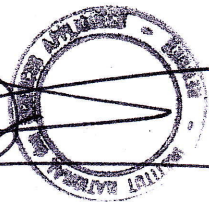
~~Thèse pouvant être reproduite après corrections suggérées~~

Fait à Rennes, le 07 Novembre 2014

Signature du président de jury

Le Directeur,

M'hamed DRISSI



A handwritten signature, likely of Franck Tancret, written in black ink.

Le titane, comme ses alliages, présente des caractéristiques remarquables qui peuvent être modulées du fait des nombreuses microstructures qu'il est possible d'obtenir. Grâce à cette grande variété, le titane et ses alliages possèdent un grand nombre de propriétés. Parmi les plus intéressantes, on peut citer leur résistance à la corrosion, leur biocompatibilité, mais aussi leurs excellentes propriétés mécaniques (résistance, ductilité, ténacité, fluage...). Pour toutes ces raisons, l'attrait pour les alliages de titane n'a cessé de croître dans de nombreux secteurs. En effet ils sont maintenant largement utilisés dans les industries aéronautique et chimique, mais aussi l'architecture, le naval, l'industrie automobile, le sport ou encore la médecine.

La nanoindentation est utilisée couramment de nos jours pour déterminer les propriétés mécaniques locales des matériaux. Elle permet notamment de caractériser des alliages métalliques possédant une microstructure polycristalline. La taille de l'indenteur en nanoindentation étant faible (de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres), cette technique est idéale pour caractériser les propriétés mécaniques de surface des différents grains d'un matériau. Elle permet notamment de mesurer simultanément la dureté et le module d'élasticité. Si les essais de nanoindentation sont associés à un banc motorisé X-Y, une matrice étendue d'indents peut être réalisée avec un pas de quelques micromètres. Grâce à cette technique et dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons réalisé dans un premier temps des cartographies de dureté et de module d'élasticité (HIPF et EIPF). Dans un second temps, nous avons évalué des propriétés non-conventionnelles d'alliages de titane, telles que l'effet mémoire de forme et la superélasticité.

Dans la première partie de l'étude, la nanoindentation a été corrélée à l'EBS (diffraction des électrons rétro-diffusés) afin d'identifier la relation entre l'orientation cristallographique d'un grain et ses propriétés mécaniques. L'étude a été menée sur les alliages de composition Ti-30Nb et Ti-27Nb (%at) de structure cubique centrée (phase β), et sur le titane de pureté commerciale T40, de structure hexagonale compacte (phase α).

Dans la seconde partie de l'étude, la nanoindentation a été utilisée pour mesurer l'effet mémoire de forme (SM) et la superélasticité (SE) de différents alliages de titane à travers une large gamme de profondeur d'indentation. La mesure de ces propriétés non-conventionnelles a été réalisée à partir de l'étude des courbes charge-déplacement obtenues pour chaque essai d'indentation. L'amplitude de l'effet SE et SM a été caractérisée par des ratios de hauteur et de travail déterminés par l'étude des courbes de nanoindentation ainsi que des profils AFM réalisés au microscope à force atomique.

Titanium and titanium alloys presents remarkable characteristics which can be modulated due to the many different microstructures that is possible to obtain. Thanks to this huge variety, titanium and its alloys can exhibit many properties. Among the most interesting, there may be mentioned their corrosion resistance, biocompatibility, but also their excellent mechanical properties (strength, ductility, toughness, creep...). For all these reasons, interest for of titanium alloys has been growing in many areas. Indeed they are now widely used in the aerospace and chemical industries, but also in architecture, naval, automotive, sports or medicine.

Nanoindentation is commonly used nowadays to determine local mechanical properties of materials. For example, this technique allows the characterization of metallic alloys having a polycrystalline microstructure. The size of the indenter in nanoindentation being small (few microns to few tens microns), and consequently this technique is ideal for characterizing the surface mechanical properties of different grains of a material. It allows simultaneous measurement of the hardness and the elastic modulus. If nanoindentation tests are associated with a XY motorized test bed, a wide array of indents can be achieved with a step of few micrometers. Thanks to this technique and as part of this thesis, we have realized at first hardness and elastic modulus mapping (HIPF and EIPF). In a second time, we have evaluated unconventional properties of titanium alloys, such as shape memory effect and superelasticity.

In the first part of the study, nanoindentation was correlated with EBSD (Electron backscattered diffraction) to identify the relationship between the crystallographic orientation of a grain and its mechanical properties. The study was conducted on the Ti-30Nb and Ti-27Nb (at.%) alloy compositions having a body-centered cubic structure (β phase), and the commercially pure titanium (CP-Ti) having a hexagonal close packed structure (α phase).

In the second part of the study, nanoindentation was used to measure the shape memory effect (SM) and the superelasticity (SE) of various titanium alloys through a range of indentation depth. The measurement of these unconventional properties was performed from the study of load-displacement curves for each indentation test. The magnitude of the SE and SM effect was characterized by depth and work ratios determined from the study of nanoindentation curves and AFM profiles.